Synthese, Struktur und Reaktivität B-funktioneller Triazadiborolidine und Tetrazadiborine

Wolfgang Winterstein

1977

Synthese, Struktur und Reaktivität

B-funktioneller Triazadiborolidine und Tetrazadiborine

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Wolfgang Winterstein

aus

Marktredwitz

1976

1. Berichterstatter: Prof.Dr.H.Nöth

2. Berichterstatter: Prof.Dr.R.Gompper

Tag der mündlichen Prüfung: 24.2.1977

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

DISSERTATIONS– UND FOTODRUCK FRANK oHG
8 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2 8 0 9 0 9 0

Viele Vergleiche hinken. -
Dennoch ins Ziel.

W. Eschker

Meiner Mutter,
Barbara und Florian

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1973 bis Juli 1976 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von

Herrn Professor Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt.

Meinem Lehrer danke ich für seine großzügige Unterstützung, sein ständiges Interesse und viele Anregungen, die mich zu dieser Arbeit und ihren Ergebnissen führten.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1	Übersicht und Aufgabenstellung	1
1.1	Übersicht	1
1.2	Aufgabenstellung	3
2	Beschreibung der Ergebnisse	6
2.1	Darstellung B-funktioneller Tetrazadiborine und Triazadiborolidine	6
2.1.1	Überblick	6
2.1.1.1	Wahl der Substituenten an den Stickstoffpositionen	6
2.1.1.2	Kondensationsreaktionen mit BX_3-Derivaten	8
2.1.1.3	Substitution an B-funktionellen Ringsystemen	11
2.1.2	Aufbau B-funktionell substituierter Ringgerüste	13
2.1.2.1	Tetrazadiborine, 6x	13
2.1.2.1.1	Hydrazinolyse von Mercaptoboranen	13
2.1.2.1.2	Hydrazinolyse anderer BX_3-Derivate	16
2.1.2.2	Triazadiborolidine, 5x	18
2.1.2.2.1	Reaktionsverlauf der Cokondensation von Hydrazin und Amin mit Tris(methylthio)boran	18
2.1.2.2.2	Unsymmetrische Triazadiborolidine durch Silazanspaltung	25
2.1.3	Substitutionsreaktionen an B-funktionellen Ringverbindungen 5x und 6x	28
2.1.3.1	Solvolysereaktionen - Nucleophiler Angriff auf das Boratom	28
2.1.3.2	Austauschreaktionen - Elektrophiler Angriff auf den exocyclischen Substituenten	32
2.2	Chemisches Verhalten B-funktioneller Tetrazadiborine und Triazadiborolidine	38
2.2.1	Tetrazadiborine	38
2.2.1.1	Dimerisation	38
2.2.1.2	Thermolabilität - Ringkontraktion zu Triazadiborolidinen	45
2.2.1.2.1	Voraussetzungen für NN-Bindungsspaltungen an Hydrazinen und Hydrazinoboranen	45

		Seite
2.2.1.2.2	Experimentelle Befunde bei Tetrazadiborinen	48
2.2.1.2.2.1	Reaktionsprodukte	48
2.2.1.2.2.2	Geschwindigkeit in Abhängigkeit der Substituenten am Boratom	50
2.2.1.2.3	Mechanistische Hypothesen	51
2.2.1.2.4	Experimentelle Hinweise auf den Mechanismus	56
2.2.1.2.4.1	Reaktionsgeschwindigkeiten und Lösungsmitteleinfluß	56
2.2.1.2.4.2	Versuche zur Basenkatalyse	58
2.2.1.2.4.3	Hydrazonadditionen an Tetrazadiborine	59
2.2.1.2.5	Kritische Anmerkungen	62
2.2.1.3	Reaktion mit Heterodoppelbindungen	64
2.2.2	Triazadiborolidine	67
2.2.2.1	Thermische Stabilitäten - Polymerisationsneigung	70
2.2.2.2	Symmetrisierung monofunktionell substituierter Derivate	71
2.2.2.3	"Anomale" Dimerisation der Fluorderivate	75
2.2.3	Zusammenfassender Vergleich chemischer Reaktivitäten von Tetrazadiborinen und Triazadiborolidinen	82
2.3	Spektroskopische Untersuchungen und strukturelle Folgerungen	83
2.3.1	NMR-Spektren	83
2.3.1.1	Chemische Verschiebungen	83
2.3.1.1.1	^{1}H-NMR-Spektren	83
2.3.1.1.2	^{11}B-NMR-Spektren und andere schwere Kerne	89
2.3.1.2	Kopplungen	92
2.3.1.3	Dynamische Phänomene	94
2.3.2	Photoelektronenspektren	98
2.3.2.1	Tetrazadiborine, $\underline{\underline{6}}\underline{x}$, dimere Tetrazadiborine, $\underline{\underline{6}}\underline{x}_2$ und Tetrazaborinane, $\underline{\underline{6}}'\underline{x}$	98
2.3.2.2	Triazadiborolidine, $\underline{\underline{5}}\underline{x}$ und $\underline{\underline{5}}\underline{a}\underline{x}$ sowie dimere Fluorderivate $\underline{\underline{5}}\underline{g}_2$ und $\underline{\underline{5}}\underline{a}\underline{g}_2$	118

		Seite
2.3.3	Massenspektren	124
2.3.3.1	Tetrazadiborine	124
2.3.3.2	Triazadiborolidine	125
3	Experimenteller Teil	127
3.1	Allgemeine Arbeitsmethoden	127
3.2	Ausgangsverbindungen	127
3.3	Aufnahme der Spektren	128
3.4	Beschreibung der Versuche	130
4	Zusammenfassung	178
5	Literaturverzeichnis	183
6	Anhang	A1
	Numerierungen der wichtigsten Verbindungen (Faltblatt)	A9

Dank

Lebenslauf

Verwendete Abkürzungen:

R, R'	organische Reste
X	funktionelle Reste
Me	Methyl
Et	Äthyl
Bu^n	n-Butyl
Bu^t	t-Butyl
Ph	Phenyl
s.	siehe
S.	Seite
w.u.	weiter unten
Abs.	Abschnitt
Vers.	Versuch
Bem.	Bemerkungen
Lit.	Literatur
t (min, h, d]	Zeit [Minuten, Stunden, Tage]
T	Temperatur
RT	Raumtemperatur
Δ	Wärmezufuhr
LM	Lösungsmittel
Lsg.	Lösung
Fp.	Festpunkt
Sdp.	Siedepunkt
Sublp.	Sublimationspunkt
umkr.	umkristallisiert
subl.	sublimiert
ber.	berechnet
gef.	gefunden
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
$\delta, \Delta\delta$	chemische Verschiebung, Änderung der chemischen Verschiebung
$^3J_{\underline{H}C\underline{N}\underline{H}}$	Kopplung über 3 Bindungen zwischen CH- und NH-Proton
I, I_A, I_n	Integralprozente, siehe Seite 165
PE	Photoelektronen
IE_v	vertikale Ionisierungsenergien
ε_j	berechnete Orbitalenergien
$h_{1/2}$	Halbwertsbreite
$t_{1/2}$	Halbwertszeit
m/e	relative Masseneinheiten

Zur Nomenklatur:

Um Konkordanz mit früheren Arbeiten[10-20] zu erreichen, bezeichnen wir vereinfachend

1,2,4,5-Tetraza-3,6-diboracyclohexane, $\underline{\underline{6}}$, als
1,2,4,5-Tetraza-3,6-diborine,

1,2,4-Triaza-3,5-diboracyclopentane, $\underline{\underline{5}}$, als
1,2,4-Triaza-3,5-diborolidine,

1,2,4,5-Tetraza-3-boracyclohexane, $\underline{\underline{6'}}$, als
1,2,4,5-Tetraza-3-borinane

und 1,2,4-Triaza-3-boracyclopentane, $\underline{\underline{T}}$, als
1,2,4-Triaza-3-borolidine;

desgleichen
1,3-Diaza-2-boracyclopentane als
1,3-Diaza-2-borolidine

und 1,3-Diaza-2-boracyclohexane als
1,3-Diaza-2-borinane.

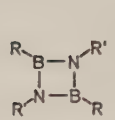
1 Übersicht und Aufgabenstellung

1.1 Übersicht

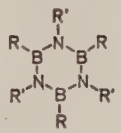
Vor nunmehr genau 50 Jahren erhielten A.STOCK und E.POHLAND[1] einen der ersten Vertreter der Verbindungsklasse der Borazine 1 und erkannten ihn als sechsgliedrigen Ring mit alternierenden Bor- und Stickstoffatomen.
Die Sonderstellung des Borazins unter den Borstickstoffheterocyclen, die sich schon in der Darstellung des unsubstituierten Grundkörpers manifestierte, machte es seitdem zu dem bestuntersuchten System in der BN-Chemie überhaupt[2]. Die Isosterie zwischen dem CC-Doppelbindungssystem und der BN-Einheit in Heterocyclen mit der Koordinationszahl 3 an Stickstoff und Bor war dabei Anregung und Herausforderung für präparative und theoretische Chemiker zugleich.
So wurde ein konsequenter Weg vom Vergleich physikalischer Konstanten des "anorganischen Benzols", wie es E.WIBERG[3] nannte,

DIAZABORETIDIN

2



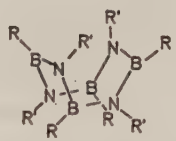
BORAZIN



1

BORAZOZIN

3

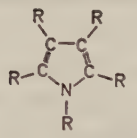


mit seinem organischen "Artgenossen"[3,4] bis zur Darstellung eines dem Dibenzolchrom analogen sandwich-π-Komplexes durch H.WERNER et al.[5] im Jahre 1969 beschritten. Andererseits beeinflußte die qualitative MO-Theorie, wie etwa die Hückelsche $(4n+2)\pi$-Elektronenregel, auch die Bindungsvorstellungen über anorganische π-Systeme entscheidend[7d,22c] und zog die Anwendung leistungsfähiger SCF-Methoden im Verein mit der jungen Methode der He(I)Photoelektronenspektroskopie nach sich[6].

Zwei weitere Beispiele sollen für die geradezu typische Fragestellung der BN-Heterocyclenchemie nach Stabilität und elektronischem Aufbau im Vergleich zu seinen isoelektronischen Vertre-

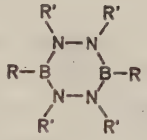
tern in der organischen Chemie stehen. So veranlaßte die Isosterie des 1,3-Diaza-2,4-diboretidinsystems 2 zum antiaromatischen und "notorisch instabilen" 4π-Elektronensystem des Cyclobutadiens D.S.MATTESON[7a] noch zu Beginn dieses Jahrzehnts zu einer pessimistischen Grundeinschätzung der Stabilität von Verbindungen des Strukturtyps 2. Die Existenz beider Systeme ist nunmehr, wenn auch mit sterisch anspruchsvollen Resten[8] bzw. die polaren Gegebenheiten des BN-Heterocyclus "imitierenden" push-pull-Substituenten im Falle des ersten Cyclobutadiens[9a] gesichert.
Auch das "Borazozin" 3 ist nur mit großen Resten (z.B. R' = Bu^t, R = Cl) existent und steht aus strukturellen Analogien (alternierende, unterschiedlich lange BN-Bindungen) dem nichtdelokalisierten wannenförmigen 8π-System des Cyclooctatetraens sehr nahe. Gleichzeitig aber zeigt die hydrolytische Stabilität und geringe Reaktivität von 3 gegenüber metallorganischen Reagentien im Vergleich zu Borazinen, daß es gefährlich ist, das Konzept der Isosterie auf Bereiche chemischer Reaktivität anzuwenden[2,4a,46].
Von den "klassischen" BN-Heterocyclen unterscheiden sich die beiden Vertreter, mit denen sich diese Arbeit beschäftigt, durch das Strukturelement des Hydrazins. Sowohl für das fünfgliedrige 1,2,4-Triaza-3,5-diborolidin 5 als auch das sechsgliedrige 1,2,4,5-Tetraza-3,6-diborin 6 ist somit etwa die Beschreibung durch energiegleiche, wenn auch polare Kekulé-Grenzstrukturen[2,4], die allen Bindungen im Ring denselben Doppelbindungsanteil zuordnen, wie etwa in ebenem 1 und 2, von vornherein unmöglich. π-Elektronendelokalisation scheint deshalb unabhängig von der genauen Struktur der Verbindungen grundsätzlich erschwert.
Umso überraschender, daß schon nach der Synthese der ersten alkyl- bzw. arylsubstituierten Derivate von 5 und 6 durch H.NÖTH und W.REGNET[10,11,12] und K.NIEDENZU et al.[14,32] deren chemisches Verhalten die Isosterie des Fünfrings zum Pyrrol 4 zum einen und die 8π-Elektronenstruktur im Tetrazadiborin 6 zum anderen deutlich widerspiegeln. So ist das System 5 thermisch sehr stabil und als Anion offenbar als 6π-Elektronenligand in der Metallkomplexchemie[13] einsetzbar, während 6 die geringe elektronische Sättigung des p_z-Orbitals am Bor durch Ausbildung stabiler käfigförmiger Dimerer demonstriert[11,15,16,17]. In Anlehnung daran schlugen H.NÖTH und W.REGNET aus ^{1}H-NMR-spektroskopischen Gründen und Dipolmessungen

eine Wannenstruktur für die monomeren Vertreter von 6 vor[11a].



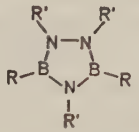
4

6π



6

8π



5

6π

Einen klärenden Beitrag zur Chemie und Struktur cyclischer Hydrazinoborane lieferte in jüngster Zeit vor allem D.NÖLLE[18] mit umfangreichen Arbeiten über die Ringverbindungen 5 und 6. Durch Anwendung der Hydrazinolyse von Mercaptoboranen im Verein mit der Cokondensation mit primären Aminen gelang ihm der Zugang zu zahlreichen Verbindungen 5 und 6 mit großer Variationsbreite der Substituenten an den Stickstoffatomen[19,20]. Er bewies damit gleichzeitig eindrucksvoll die Überlegenheit der N^4-alkylamino-substituierten Triazadiborolidin-Fünfringstruktur 5z (S. 7) gegenüber dem isomeren Sechsringsystem 6 bei Verwendung monoalkylierter bzw. -arylierter Hydrazine[18].

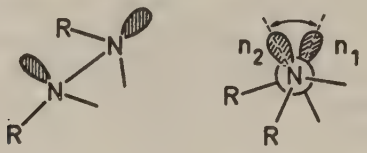
1.2 Aufgabenstellung

Zu Beginn dieser Arbeit war mit dem B,B'-Bis(methylthio)derivat von 5 [20] lediglich eine B-funktionelle Verbindung von 5, aber keine von 6 bekannt. Jedoch legte diese die erfolgreiche Bewältigung synthetischer Probleme durch Solvolyse- bzw. Austauschreaktionen nahe (Abs. 2.1.3). Das große bindungstheoretische Interesse an B,B'-substituierten Derivaten von 5 und 6 soll unter Verlassen des höchst spekulativen, wenn auch dankbaren Prinzips der Isosterie* aufgezeigt werden.

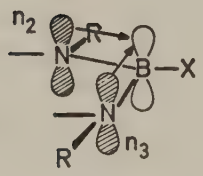
---

* An der Luft rauchendes Chlor- bzw. Bromborazin bringt jeden präparativen Chemiker bald auf den "Boden metallorganischer Tatsachen" zurück und entfernt ihn zunehmend von allzu "aromatischer Denkweise".

Die den BN-Heterocyclen 5 und 6 eigenen Strukturfragmente I und II sollten im höchsten Maße die Konformation und Reaktivität der Verbindungen beeinflussen: Die antibindende Wechselwirkung der



I



II

freien Elektronenpaare n_1 und n_2 in I, die sowohl die gauche-Struktur als auch die leichte Spaltung der NN-Bindung in Hydrazinen bestimmt, liegt im Widerstreit mit der optimal planaren Einstellung des BN_2-Systems in II, die ein Maximum an Absättigung der Elektronenlücke am Bor durch π-Rückbindung mit den freien Elektronenpaaren n_2 und n_3 gewährleistet. Aus vielen IR-, NMR- und PE-spektroskopischen Daten von Aminoboranen $(R_2N)_{3-n}BX_n$ ist bekannt[21a], daß stark elektronenziehende Substituenten wie etwa X = Halogen zwar die Reaktivität von II grundsätzlich erhöhen, jedoch einen erhöhten BN-Doppelbindungsanteil zur Folge haben. Dementsprechend könnte ein richtig gewähltes X auch in den Systemen 5 und 6 die Ladungsdichte an den Stickstoffatomen erniedrigen und zu einer elektronischen Entlastung von I führen. Änderung der Geometrie der Triazadiborolidine und insbesondere Tetrazadiborine in Abhängigkeit vom Substituenten X schien möglich und sollte durch sterische Einflüsse nicht überdeckt werden. Die Wahl kleiner

und gleichartiger Substituenten an den Stickstoffatomen war dafür und für die Anwendung spektroskopischer Methoden von entscheidender Bedeutung (Abs. 2.1.1.1).
Sowohl ^{11}B-[24,25,26,27,58] als auch in komplizierterer Weise ^{1}H-NMR[58]-Verschiebungen sind von den Ladungsdichten am jeweiligen Atom abhängig und als Sonde für geometrische und elektronische Veränderungen geeignet. Insbesondere die He(I)-Photoelektronenspektroskopie[28] mit ihrem differenzierten Einblick in die elektronischen Gegebenheiten ließ in Verbindung mit leistungsfähigen EHT[30]- und CNDO/S[6,31]-Rechenverfahren wertvolle Aufschlüsse nicht zuletzt auf Strukturparameter von 5 und 6 erhoffen (Abs. 2.3), die bislang überhaupt nicht bekannt waren.

Der Einfluß asymmetrischer Substitution an den Boratomen im Triazadiborolidin- als auch Tetrazadiborin-Ringgerüst auf entfernte Ringpositionen wäre ein direkter Beweis erhöhter π-Elektronendelokalisation bei gleicher Struktur aller Derivate und sollte bei geeigneter Wahl der Substituenten durch die oben erwähnten spektroskopischen Methoden nachweisbar sein.
Die Reaktivität homologer Verbindungen von 5 und 6 gegenüber Säuren und Basen sollte mit den Annahmen über Struktur und Bindungszustand im Einklang stehen und ließe sich möglicherweise schon an einer vergleichenden Darstellung der Synthesereaktionen erörtern, die im wesentlichen der Gruppe der Säure/Base-Reaktionen angehören (Abs. 2.1).
Der Einfluß der funktionellen B-Substitution auf die von D.NÖLLE[18] beim Hexamethylderivat erkannte thermolytische Zersetzung von 6 zu 5, die zu Beginn der Untersuchungen auch analytisch nicht vollkommen geklärt war und die die antibindende elektronische Wechselwirkung im Strukturfragment I in einer NN-Bindungsspaltung deutlich vor Augen führt, ließ eine Aussage auf mechanistische Gegebenheiten erwarten (Abs. 2.2.1).
Nicht zuletzt sollte die Synthese geeigneter kristalliner Vertreter von 5 und 6 diese beiden BN-Heterocyclen der Röntgenstrukturanalyse zuführen.

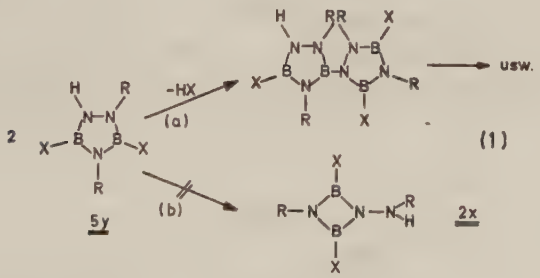
2 Beschreibung der Ergebnisse

2.1 Darstellung B-funktioneller Tetrazadiborine und Triazadiborolidine

2.1.1 Überblick

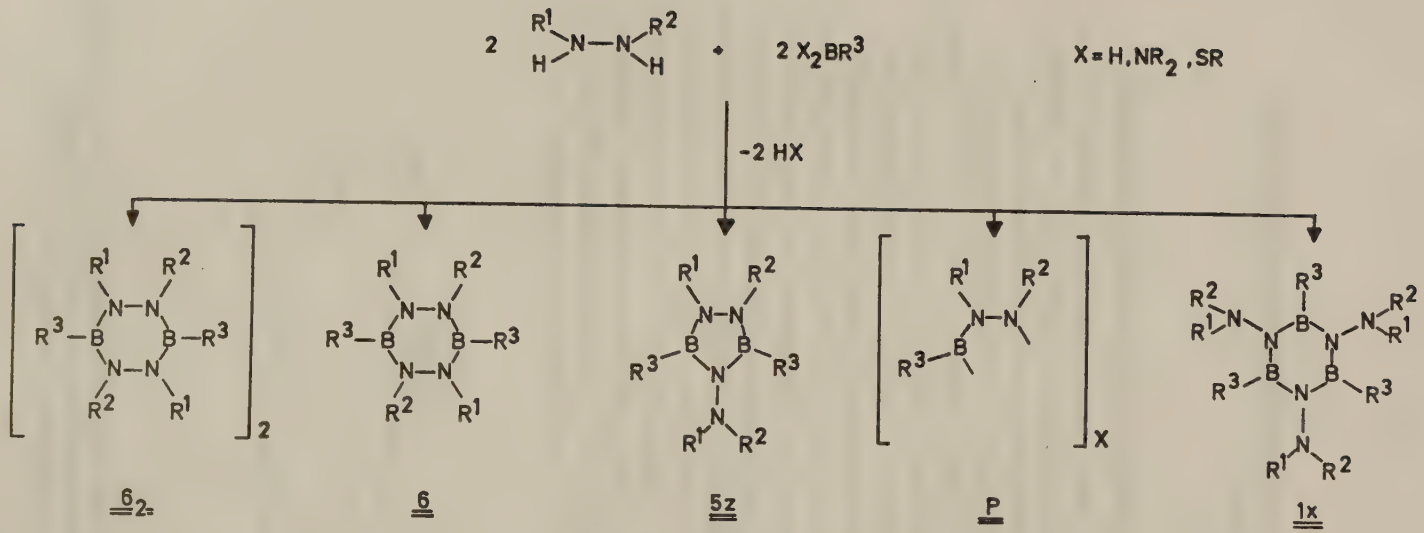
2.1.1.1 Wahl der Substituenten an den Stickstoffpositionen

Wie zahlreiche Arbeiten über unsubstituierte, alkylierte und arylierte cyclische Hydrazinoborane zeigen, ist die Struktur des Endprodukts von Kondensationsreaktionen nach Schema I (S.7) in hohem Maße von Anzahl, Ort und Größe der beteiligten Substituenten R^1, R^2 und R^3 abhängig[11,15,17,18,22a]. Die zusammenfassende Darstellung in Schema I zeigt*, daß nur die Verwendung von 1,2-dialkylierten bzw. -arylierten Hydrazinen zum monomeren Tetrazadiboringerüst 6 führt, und eine Dimerisation bei kleinen Resten - wie $R^1 = R^2$ = Me - zusätzlich von der Natur des Borsubstituenten R^3 abhängt. In jedem Fall sind monosubstituierte Hydrazine wegen der Möglichkeit der Isomerisierung zu 5z bzw. 1x als auch im Hinblick auf funktionell substituiertes Bor nicht zu verwenden. Für den Fall einer reaktiven Bor-Elementbindung (insbesondere R^3 = X = SR oder Halogen) wäre bei Verbleiben einer NH-Funktion eine polymere Verknüpfung der Ringe zu erwarten[29,35], wie es sinngemäß für den Fall des Triazadiborolidins 5 in Gleichung (1a) formuliert ist.



---

* Schema I ist unvollständig bezüglich der Verwendung von Hydrazin- und Borangemischen, 1,1-dialkyl- oder -arylierten Hydrazinen und der daraus möglichen Bildung monomerer 6, Bicyclen und ringverknüpfter Produkte (s. z.B. Zit.[18]).



R^1, R^2=H R^3=Bu^t 15)
R^1, R^2=Me R^3=H 11a)
R^1=H R^2=CONHMe R^3=Bu^t 15,b)
R^1=Me R^2, R^3=H 11a,17)

R^1, R^2, R^3=Me 12,18)
R^1, R^2=Me R^3=Et 18)
R^1, R^2=Me R^3=Ph 12)
R^1, R^2=Et R^3=Me 18)
R^1, R^2=Ph R^3=H 22a)
R^1, R^2=Ph R^3=Me Vers.[4]
R^1, R^2, R^3=Ph 22a,33)

R^1, R^2=H R^3=Ph 34,22a,15b,a)
R^1=H R^2, R^3=Me 18,a)
R^1=H R^2=Me R^3=Ph 18,a)
R^1=H R^2, R^3=Ph 33,10,a)
R^1, R^3=H R^2=Ph a)
R^1=H R^2=Ph R^3=Me a)

R^1, R^2, R^3=H 11a)
R^1, R^2=H R^3=Bu^n 7b)
R^1, R^2=H R^3=Me 10)

R^1=H R^2=Alk. ? 18)

Schema I Strukturisomerie cyclischer Hydrazinoborane

a) wird in 11a) als 6-Derivat beschrieben, s.aber 18) b) nicht durch Kondensationsreaktion dargestellt

Obwohl 5y (S. 6) keiner Isomerisierung etwa nach (1b) zu einem 1-Amino-1,3-diaza-2,4-diboretidinderivat 2x unterliegt[18], gelten deshalb für die Darstellung von 5 dieselben Beschränkungen bezüglich der Stickstoffsubstitution - auch für den Substituenten in 4-Stellung - wie oben für das Tetrazadiborin dargelegt.

Um die sterischen Wechselwirkungen möglichst klein zu halten, wird daher im folgenden zur Synthese der Ringgerüste von 5 und 6 in der Hauptsache von 1,2-Dimethylhydrazin und Monomethylamin ausgegangen*. Die Methylgruppe als Stickstoffsubstituent ist auch aus ^{1}H-NMR-spektroskopischen Gründen allen sonstigen Bewerbern bei weitem überlegen und ermöglicht als einziger Substituent Aussagen über analytische Reinheit oder etwa die zweifelsfreie Zuordnung von Signalen in Substanzgemischen mit mehreren chemisch nicht äquivalenten Protonen. Schließlich ist bei kleinstmöglichen Substituenten am Stickstoff die höchste Flüchtigkeit der Verbindungen zu erwarten, was für die Aufnahme der He(I)-Photoelektronenspektren in der Gasphase und im Hinblick auf die Reinigung labiler Substanzen durch Destillation oder Sublimation von prinzipieller Bedeutung ist.

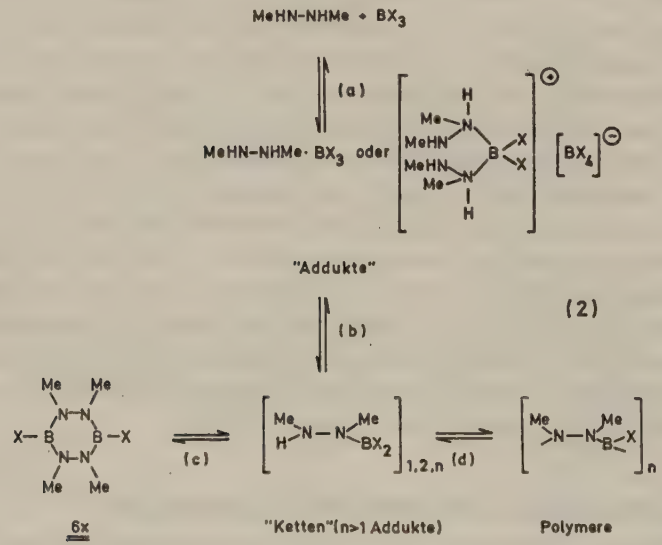
2.1.1.2 Kondensationsreaktionen mit BX_3-Derivaten

Die dominierende Rolle von Kondensationsreaktionen zum Aufbau heterocyclischer BN-Systeme ist mehrfach vor allem an den Beispielen des Borazins und carbocyclischer BN-Systeme wie 1,3,2-Diazaborolidinen belegt[2,4,7,21b,46]. Allgemein reagieren dabei NH-Funktionen von Aminen, α,ω-Diaminen oder Hydrazinen mit dreibindigen Lewissäuren des Bors BX_3 unter Austritt von HX zu im großen und ganzen einheitlichen Produkten.

---

* Bei nicht näher bezeichneten Valenzstrichen in Formeln und Schemata sind deshalb im folgenden am Stickstoff Methylgruppen zu ergänzen.

Analog sollten bei Variation von X eine große Zahl funktionell substituierter Vertreter von 6x nach der schematischen Darstellung in (2) zugänglich sein.



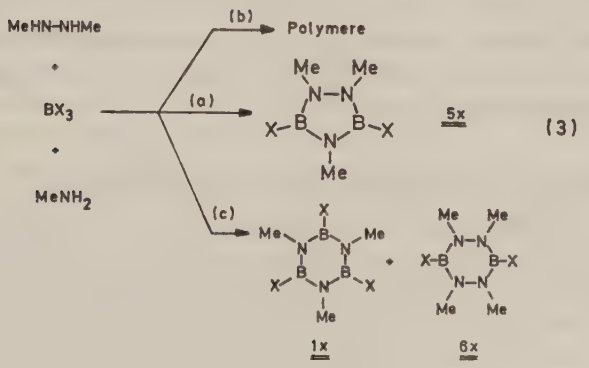
Die Reaktionsstufen oder Übergangszustände -"Addukt" und "Kette"- werden dabei in jedem Fall durchlaufen und hängen bezüglich ihrer Stabilität und Lebensdauer in erster Linie von der Natur von X und den Substituenten am Stickstoff ab*.

In der Praxis ergeben sich daraus Schwierigkeiten für Synthesen nach (2), wenn X alle interessanten funktionellen Substituenten umfassen soll (X = SR, OR, NR_2, Halogen, H, R). So bleiben im Falle X = NR_2, OR Kondensationen nach Gleichgewichtseinstellung oft unvollständig, und das Abtrennen von gebildetem Alkohol oder Amin zur Gleichgewichtsverschiebung gestaltet sich schwierig[2,23]. Geht man hingegen von Lewissäuren BX_3 mit X = H, R und F aus, so bil-

* Die in (2) aufgenommenen Formeln stehen nur symbolisch für eine 1:1 Umsetzung; ihnen kommt im Hinblick auf die verschiedenen Möglichkeiten der Reaktionsführung und daraus entstehenden Primärprodukte kein Wahrheitsgehalt zu.

den sich in der Regel äußerst stabile Addukte[7c,23,30,40,41], die etwa im Falle des Fluors auch nicht durch Zugabe einer tertiären Hilfsbase zur Abspaltung von HX bereit sind[42]. Die Verdrängung von Wasserstoff, Alkan oder Fluorwasserstoff erfordert drastische Bedingungen[2,4,21b,23,42], wie sie zwar zur Darstellung des thermodynamisch äußerst stabilen Borazinsystems 1 angebracht sein können[2,4,43,44], im Hinblick auf die leicht spaltbare NN-Bindung in 5 und 6 aber ausscheiden, wie mehrere Untersuchungen zeigen (siehe auch Abs. 2.2.1.2)[18,23,36-39].

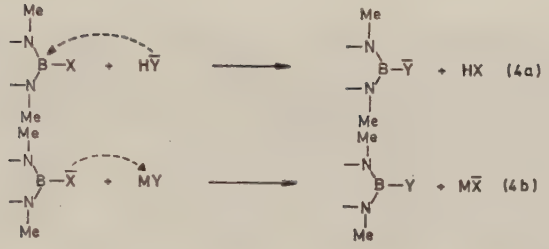
Die nur mäßig stabilen Addukte von BCl_3 oder BBr_3 verlieren zwar leicht, insbesondere bei Zugabe tertiärer Basen wie Triäthylamin, Halogenwasserstoff, oft führen aber Nebenreaktionen, wie die Bildung von stabilen Boroniumsalzen des Typs $[(\geqslant N\rightarrow)_2BX_2]^+X^-$, Dimerisation von $\geqslant N\text{-}BX_2$-Ketten zu stabilen Addukten und Weiterreaktion des reaktiven Endprodukts unter Ringverknüpfung zu minimalen Ausbeuten[2,7c], die wie im vorhergehenden Fall nur durch Reaktionsführung unter thermodynamisch kontrollierten Bedingungen bei höheren Temperaturen für einige stabile Heterocyclen des Bors gesteigert werden können[2,21b], Bedingungen, die sich aus erwähnten Gründen für die Darstellung von 5x und 6x verbieten.



Zudem ist die Bildung ringförmiger oligomerer Produkte wie $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{x}}$ und $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{x}}$ in den Kondensationsreaktionen (2c) und (3a) nicht unbedingt aus der hohen Bildungstendenz des Borazins in ähnlichen Reaktionen abzuleiten. Nach Maßgabe der Stabilität oligomerer bzw. polymerer Produkte erhöht die längere Lebensdauer kettenförmiger Spezies, wie sie für X = Cl, Br gegenüber X = NR_2 oder SR angenommen werden kann, grundsätzlich die Möglichkeit von Nebenreaktionen der Art (2d) und (3b,c). Dies gilt insbesondere für die Cokondensation von Amin und Hydrazin mit BX_3-Derivaten nach (3), wie im Falle der Darstellung N-substituierter Triazadiborolidinderivate $\underline{5}$ aus Alkylmercaptoboranen durch D.NÖLLE[18] nachgewiesen werden konnte.
Diese Ergebnisse - insbesondere die geglückte Synthese des Bis(methylthio)triazadiborolidins $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{b}}$ in 60%iger Ausbeute[20] - favorisieren in hohem Maße die Verwendung von Tris(methylthio)boran zum Aufbau B-funktionell substituierter Ringsysteme wie $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{x}}$ und $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{x}}$ durch Kondensationsreaktionen (2) und (3). Hohe Reaktivität der BS-Bindung gegenüber Aminen schon unter milden Bedingungen (unter 0°C), leichte Entfernung des entstandenen Methylmercaptans aus der - im Gegensatz zur Verwendung von Halogeniden - homogenen Reaktionslösung und NMR-spektroskopisch leicht überschaubare Verhältnisse, machen die Verwendung von Mercaptoboranen, auf die B.M.MIKHAILOV[7b] zusammenfassend aufmerksam machte, zur Methode der Wahl. Insbesondere die Möglichkeit der schonenden Substitution der verbleibenden Mercaptogruppe zu einer Vielzahl weiterer Derivate (Abs. 2.1.3) überspielt ihre "physiologischen Unzulänglichkeiten" bei weitem.

2.1.3 Substitution an B-funktionellen Ringsystemen

Substitutionsreaktionen an nichtcyclischen und cyclischen funktionell substituierten Bisaminoboranen sind wohluntersucht[2,4,7b,44]. Sie lassen sich allgemein in Solvolysereaktionen (4a) und Austauschreaktionen (4b) unterteilen. Für (4a) ist ein basischer Primärangriff auf das Boratom durch Y kennzeichnend, und für ein Gelingen die erhöhte Reaktivität der exocyclischen BX-Bindung gegenüber der BN-Bindung im Ring Voraussetzung.



Während die Aminolyse in der Regel an verschiedenen Ausgangssystemen (X = Cl, Br, NR_2) glatt verläuft, führt die hohe Affinität des Sauerstoffs zum Bor bei Alkoholysen oft zum vollständigen Ringabbau[2,22b,45,59]. B,B',B''-Trialkoxyborazine können aus den entsprechenden Halogenderivaten daher nur durch Abfangen der entstandenen starken Halogenwasserstoffsäure mit tert. Amin oder unter Einsatz von Metallalkoxiden gewonnen werden[2].

Die Solvolyse von Mercaptoverbindungen, die aufgrund der geringen Acidität des gebildeten Thioalkohols beim Borazinsystem nicht zur Ringspaltung führt[7b,52], ist auch hier im Hinblick auf die Säureempfindlichkeit der Tetrazadiborine (Abs. 2.1.2.1)[11b] als Syntheseprinzip angezeigt. Wie im Falle der Kondensationsreaktionen besticht sie auch bei Substitutionen an 5 und 6 durch milde Reaktionsbedingungen und geringe Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung aus homogener Lösung.

Bei Austauschreaktionen nach (4b) nimmt im Gegensatz zu (4a) der exocyclische Substituent an der Wechselwirkung mit der Lewis- oder Brønsted-Säure MY teil und muß in seiner Basizität die Stickstoffatome im Ring möglichst übertreffen.
Während planare Borazine, mit der Teilnahme des freien Elektronenpaares am Stickstoff an einer starken π-Wechselwirkung, einer Säure nur geringe endocyclische Angriffsmöglichkeit bieten, steigt die Gefahr der konkurrierenden Ringspaltung naturgemäß mit zunehmendem N:B-Verhältnis in Triazadiborolidinen 5 und insbesondere Tetrazadiborinen 6. Etwaige Abweichungen von der planaren Struktur müssen die Basizität der Ringstickstoffatome zusätzlich erhöhen und somit den Ringabbau fördern. An Borazinen wohlstudierte Reaktionsweisen (4b)[2,4,44], wie etwa die Halogenierung der B-Aminoderivate mit Bor- und Phosphortrihalogeniden[29,45], bedür-

fen also im Hinblick auf die Verwendung für die Synthese neuer Triazadiborolidine und Tetrazadiborine bestimmt einer Relativierung. Eine erhöhte Selektivität des angreifenden Agens MY durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen, sowie die Herabsetzung der Lewisacidität des Endprodukts MX sollten sich in einer geringeren Zahl von Neben- und Folgereaktionen niederschlagen und eine erfolgreiche Synthese von neuen Derivaten von 5 und 6 gewährleisten.

2.1.2 Aufbau B-funktionellsubstituierter Ringgerüste

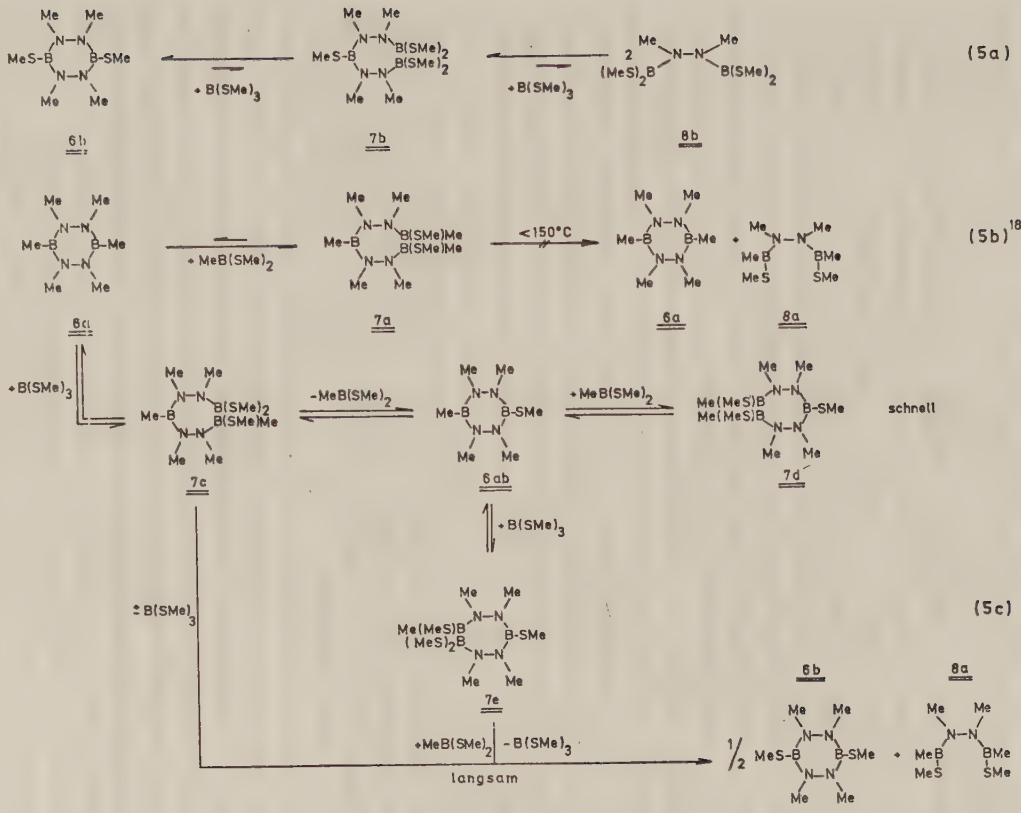
2.1.2.1 Tetrazadiborine, 6x

2.1.2.1.1 Hydrazinolyse von Mercaptoboranen

Die Kondensationsreaktion von 1,2-Dimethylhydrazin mit Tris-(methylthio)boran führt nach Reaktionsgleichung (2) (S. 9) glatt unter Abspaltung von Methylmercaptan zu 3,6-Bis(methylthio)-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,5-tetraza-3,6-diborin 6b in hohen Ausbeuten (Vers.[2a]). ^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchungen des Reaktionsablaufes zeigen, daß sowohl bei An- als auch bei Abwesenheit von freiem Methylmercaptan (Vers.[2b],[2c]) kettenförmige Produkte wie 7b oder 8b (Schema II/(5a)) bei Überschuß der Lewissäure $B(SMe)_3$ nicht in spektroskopisch meßbaren Konzentrationen auftreten und die Gefahr der Bildung nichtcyclischer Polymerer durch Angriff von zwei Molekülen Hydrazin auf 7b oder 8b in α,ω-Stellung sinkt.

Nebenreaktionen erwachsen eher aus dem konkurrierenden Angriff des Hydrazins auf das Endprodukt 6b gegenüber dem Trismercaptoboran und führen zu hydrazinverbrückten Tetrazadiborineinheiten, die erst bei energischeren Reaktionsbedingungen (Vers.[42b]) durch vorhandenes $B(SMe)_3$ gespalten werden können. Langsames Zutropfen des Hydrazins gegen Ende der Reaktion und insbesondere Vermeiden eines Überschusses führt zu höheren 6b-Ausbeuten, während mehr als stöchiometrisch eingesetztes $B(SMe)_3$ aufgrund der günstigen Gleichgewichtslage (5a) leicht abgetrennt werden kann.

Diese Befunde sind gerade entgegengesetzt zu den beim Hexamethylderivat 6a gefundenen (Schema II/(5b)), bei dem das Bis(hydrazino)-triboran 7a mit äquimolarer oder überschüssiger Lewissäure



Schema II: Ringöffnungsgleichgewichte an Tetrazadiborinen 6a und 6b durch Mercaptoborane $MeB(SMe)_2$ und $B(SMe)_3$

$MeB(SMe)_2$ das Hauptprodukt im Gleichgewicht bei Raumtemperatur darstellt [18]. Die Lewisacidität des angreifenden Borans und die Basizität des Tetrazadiborins sind, wie im folgenden gezeigt werden soll, nicht allein die entscheidenden Kriterien für die Lage des Gleichgewichts zwischen offenkettigen und cyclischen Hydrazinoboranen.

So öffnet auch die gegenüber $MeB(SMe)_2$ schwächere Lewissäure $B(SMe)_3$ [47] das Hexamethyltetrazadiborin 6a zunächst in schneller Gleichgewichtsreaktion zu 7c und - wahrscheinlich - den Folgeprodukten 6ab, 7d und 7e (Schema II/(5c)), die ^{1}H-NMR-spektroskopisch nicht ausgeschlossen werden können (Vers.[3]). Endprodukte nach weiterer langsamer Gleichgewichtseinstellung sind aber nach komplizierter und nicht in Einzelheiten geklärter, erneuter Spaltung von Bis(hydrazino)triboraneinheiten 7 durch $MeB(SMe)_2$ bzw. $B(SMe)_3$ und Rekombination von 8b unter Austritt von $B(SMe)_3$ das Tetrazadiborin 6b und 1,2-Bis(methylthiomethylboryl)-1,2-dimethylhydrazin 8a. Somit erzwingt offenbar die Bildung von thermodynamisch begünstigtem Bis(methylthio)tetrazadiborin 6b aus 6a die Spaltung von Bis(hydrazino)triboranen zum Diborylhydrazin 8a bei Raumtemperatur, die im Falle der Methylsubstitution (5b) erst bei Temperaturen über 150°C abläuft[18]*.

Unter vorsichtiger Interpretation der Gleichgewichtsreaktionen (5a-c) (Schema II) kann also beim Übergang vom Methylderivat 6a zu einem, wenn auch schwach π-rückbindenden Substituenten, wie ihn die Methylthiogruppe in 6b darstellt[25], von erhöhter Stabilität des Tetrazadiborinsystems gegenüber Ringabbaureaktionen durch Lewissäuren wie $B(SMe)_3$ ausgegangen werden. Dies läßt sich durch ein geringeres π-Elektronendefizit am Bor durch Wechselwirkung mit dem exocyclischen Substituenten in 6b verstehen, während die Basizität an den Ringstickstoffatomen, eine Funktion der strukturellen Gegebenheiten im Ring, keine grundlegende Änderung erfährt.

---

* Die bei dieser Reaktion gefundene Irreversibilität[18] könnte ein Artefakt der hohen Reaktionstemperatur sein, die möglicherweise eine vollständige Entfernung des freien MeSH bewirkt. Dessen katalytischer Einfluß auf Gleichgewichtseinstellungen der Art (5a-c) (Schema II) wird später aufgezeigt (Abs. 2.1.2.2.1).

Eine Wertung der Reaktionen (5a-c), im Hinblick auf die Stabilität substituierter Tetrazadiborine $\underline{\underline{6}}$ überhaupt, muß analoge Reaktionen an offenkettigen Systemen mit einbeziehen. Danach liegt im allgemeinen das Gleichgewicht (6a) stärker auf der rechten

$$RB(NR_2)_2 + RB(SR)_2 \rightleftharpoons 2\ RB(SR)NR_2 \qquad (6a)$$

$$B(SR)_3 + RSB(NR_2)_2 \rightleftharpoons 2\ R_2NB(SR)_2 \qquad (6b)$$

Seite als (6b)[48,49,50] (siehe auch Vers.[8a][8b]) und ist mit den bei dem Tetrazadiborinsystem gefundenen Tatsachen im Einklang.

Eine Herabsetzung der Reaktivität von Tetrazadiborinen $\underline{\underline{6}}$ gegenüber offenkettigen Derivaten tritt also, wenn überhaupt, nur in Verbindung mit exocyclischen π-Elektronendonorgruppen am Bor auf, wie auch im folgenden Abschnitt gezeigt wird. Die bei der Hydrazinolyse von Tris(methylthio)boran gefundenen Ergebnisse stehen keineswegs im Widerspruch mit der von B.M.MIKHAILOV[7b] im Falle des Borazins formulierten stufenweisen Kondensation über kettenförmige Produkte*, wie sie auch in (2) (S.9) dargestellt ist. Unter thermodynamisch kontrollierten Bedingungen treten sie bei der Synthese von $\underline{\underline{6b}}$ in nicht meßbaren Konzentrationen auf. Bei kinetischer Reaktionshemmung durch sterisch anspruchsvolle Reste und bei Verwendung schwach basischer Hydrazine (Vers.[4], siehe auch Vers.[9a],[9b]) kann sehr wohl die Isolierung kettenförmiger Produkte mit NH,BSR-Funktionen gelingen, wie in jüngster Zeit T.TAEGER[49] zeigen konnte.

2.1.2.1.2 Hydrazinolyse anderer BX_3-Derivate

Die kaum mehr feststellbare Lewisacidität von Trisaminoboranen läßt für die Verwendung von Tris(dimethylamino)boran (X = NR_2) als Substrat für die Hydrazinolyse mit 1,2-Dimethylhydrazin ähnliche Gleichgewichtslagen wie für Tris(methylthio)boran (5a) erwarten. $B(NMe_2)_3$ sollte sich daher bevorzugt zur Synthese des Bis(dimethylamino)tetrazadiborins $\underline{\underline{6c}}$ eignen, zumal es unter den

* Das Auftreten von kettenförmigen Produkten wurde dort aus der Abgabe von nur einem Mol MeSH im 1. Reaktionsschritt geschlossen, während die Cyclisierung unter erneutem MeSH-Austritt höhere Reaktionstemperaturen erforderte.

für die Hydrazinolyse notwendigen drastischen Bedingungen[10,11a] im Stande ist, hydrazin- bzw. aminverbrückte Ringpolymere, wie sie etwa bei der Darstellung von $\underline{\underline{6b}}$ als Nebenprodukte auftreten, in exocyclisch dimethylaminosubstituierte Derivate zu spalten (Abs. 2.2.2.1, Vers.[42a]). In der Tat ist die Darstellung von $\underline{\underline{6c}}$ nach Vers.[5] der schonenderen Aminolyse von $\underline{\underline{6b}}$ überlegen, die oft nur unvollständig gelingt (Abs. 2.1.3.1, Vers.[18]). Überraschend ist insbesondere die glatte Reaktion auch ohne Lösungsmittel bei nur geringem $B(NMe_2)_3$-Überschuß. Ein Zurückdrängen intermolekularer Kondensation zugunsten intramolekularer Reaktion nach dem Verdünnungsprinzip ist aufgrund der idealen Gleichgewichtslagen nicht mehr entscheidend. Es soll jedoch nicht unerwähnt bleiben, daß die Reindarstellung von 3,6-Bis(dimethylamino)-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,5-tetraza-3,6-diborin $\underline{\underline{6c}}$ nach (2) (S. 9) nur durch seine hohe thermische Stabilität (Abs. 2.2.1.2) gewährleistet ist.

Umgekehrt ist (2) für die Darstellung von $\underline{\underline{6i}}$ (X = Br) auch bei Anwesenheit von Triäthylamin und Ether, der normalerweise einen schonenderen Reaktionsverlauf garantiert (Abs. 2.1.3.2) ungeeignet. Auch bei tiefen Temperaturen werden nur unsaubere und meist nicht isolierbare Produkte erhalten[51]. Der Einsatz weiterer BX_3-Derivate, wie $B(OMe)_3$, BF_3 und BCl_3 wurde aus erwähnten Gründen nicht untersucht (siehe Hinweise in Abs. 2.1.1.2, S. 9).

2.1.2.2 Triazadiborolidine, 5x

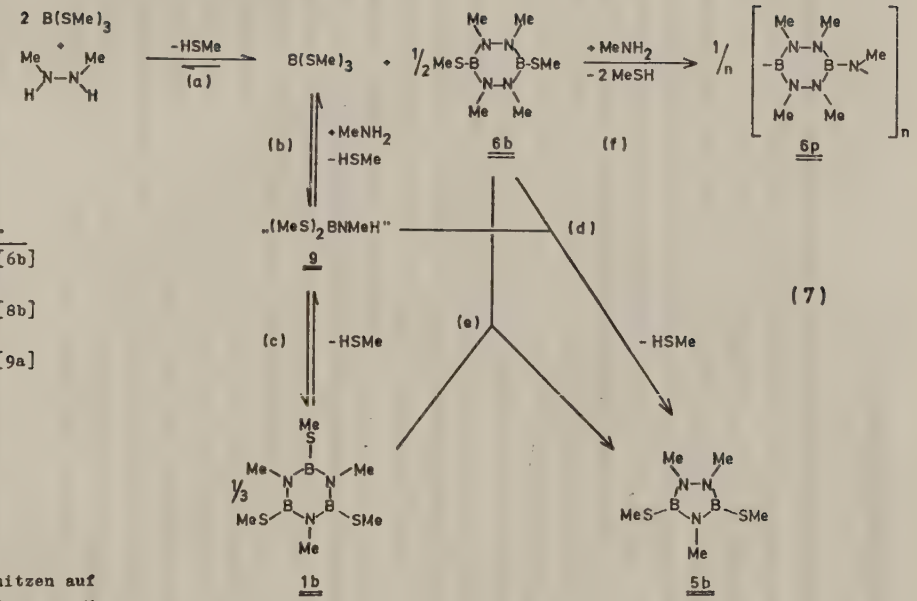
2.1.2.2.1 Reaktionsverlauf der Cokondensation von Hydrazin und Amin mit Tris(methylthio)boran

3,5-Bis(methylthio)-1,2,4-trimethyl-1,2,4-triaza-3,5-diborolidin 5b entsteht nach (3a) (S.10) aus 1,2-Dimethylhydrazin, Monomethylamin und Tris(methylthio)boran in relativ hoher Ausbeute[18,20] (Vers.[6a]), und wirft damit, im Hinblick auf die im letzten Abschnitt diskutierten Gleichgewichtslagen der Reaktion von 6b mit überschüssiger Lewissäure $B(SMe)_3$, interessante Fragen bezüglich des Reaktionsablaufs auf.
Der erste Schritt bei der Darstellung von 5b entspricht nahezu der Reaktionsführung zur Synthese von 6b (Vers.[2]) und hinterläßt, wie auch ^{1}H-NMR-spektroskopisch gezeigt werden konnte (Vers.[6b]), eine äquimolare Mischung des Tetrazadiborins 6b und $B(SMe)_3$ zusammen mit freigesetztem Methylmercaptan (Schema III/(7a)). Die Wechselwirkung des aufkondensierten Monomethylamins im zweiten Schritt sollte sich insbesondere bei tiefen Temperaturen auf das im Gleichgewicht stehende $B(SMe)_3$, der stärksten Lewissäure, beschränken* und in der Folge nach (7b-c) zur Bildung des B,B',B"-Tris(methylthio)borazins 1b Anlaß geben.
Eine direkte Reaktion von $MeNH_2$ mit 6b zu 5b kann nach der leichten exocyclischen Substitution der Mercaptogruppe durch das sterisch anspruchsvollere Dimethylamin (Abs. 2.1.3.1, Vers.[18]) ausgeschlossen werden und würde nach (7f) eher zu polymeren Einheiten 6p führen.

Daher kann nur eine schnelle Komproportionierung von 1b mit 6b zu 5b (7e) oder eine schnelle Reaktion nach (7d) in Verbindung mit einer Hemmung der Kondensation (7c) von Bis(methylthio)methylaminoboran 9 zum Borazin 1b dessen Fehlen bei den Reaktionsprodukten im Zuge der Darstellung von 5b erklären.

---

* Das wird auch durch das Ausfallen eines Addukts in Vers.[6a] und [8a] bei tiefen Temperaturen bestätigt, während z.B. bei der Aminolyse von 6b oder 5b mit Dimethylamin keine schwerlöslichen Niederschläge gebildet werden.



Reaktionsbedingungen		Vers.
(a)	schnell bei RT	[2b][6b]
(b)	schnell bei RT	[8a]
(c)	langsam bei RT*	[8a][8b]
(d)	1 d bei RT mit MeSH	[6b][9a]
	8 d bei RT ohne MeSH (autokat.)	[9b]
(e)	8 d bei RT mit MeSH	[7a]
	keine Reaktion bei 80°C ohne MeSH	[7b]

* nach[49c] führt auch längeres Erhitzen auf 120°C nicht zur vollständigen Bildung von 1b

Schema III: Zum Reaktionsablauf der Cokondensation von 1,2-Dimethylhydrazin, Monomethylamin und $B(SMe)_3$

Zur Entscheidung wurde B-Tris(methylthio)-N-trimethylborazin 1b in Analogie zu bekannten Verfahren[52,53] aus dem entsprechenden Br-Derivat 1i unabhängig dargestellt (Vers.[7d]) und mit dem Mercaptotetrazadiborin 6b zur Reaktion gebracht. Die Isolierung von 5b (Vers.[7a]) und die Spektrenfolge (A) - (F) (Abb.1, numerische Auswertung siehe Vers.[7a]) zeigen, daß im Gegensatz zu den Methylderivaten[18] eine Komproportionierung nach (7e), allerdings nur unter der aktiven Mithilfe freien Methylmercaptans (siehe Vers.[7c]) und Anmerkung S.22) gelingt. Dennoch ist sie aufgrund der langen Reaktionszeit (8 d bei RT) als Hauptweg für die Bildung des Mercaptotriazadiborolidins 5b auszuschließen, die schon nach eintägigem Stehen bei Raumtemperatur vollständig ist.

In Übereinstimmung damit zeigen Reaktionslösungen, die nach Gleichung (8a) (Vers.[8a]) und (8b) (Vers.[8b]) Bis(methylthio)methylaminoboran 9 enthalten*, bei Raumtemperatur keine Neigung unter weiterer Thioalkoholentwicklung zum Borazin 1b nach (7c) zu kondensieren**.

$$B(SMe)_3 + MeNH_2 \longrightarrow \underset{\underline{9a}}{"(MeS)_2BNMeH"} + MeSH \qquad (8a)$$

$$2\ B(SMe)_3 + B(NHMe)_3 \longrightarrow 3\ \underset{\underline{9b}}{"(MeS)_2BNMeH"} \qquad (8b)$$

Folgerichtig reagieren die komplexen Produktgemische 9a und 9b, die neben $(MeS)_2BNHMe$ auch $B(SMe)_3$ und $MeSB(NHMe)_2$ enthalten, ausreichend schnell mit dem Tetrazadiborin 6b zum Endprodukt 5b bei Anwesenheit von freiem Methylmercaptan (Vers.[9a]) und beweisen mithin schlüssig den Reaktionsverlauf über (7a-b-d). Wiederum zeigt die langsamere, autokatalytische Umsetzung bei Abwesenheit von MeSH zu Beginn der Reaktion die katalytische Rolle

---

* Wie ^{11}B-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen (numerische Auswertung in Vers.[8a] und [8b]) sind die nach (8a) und (8b) erhaltenen Produkte nicht einheitlich, stimmen aber untereinander und mit den in Vers.[6b] zwischenzeitlich auftretenden Produkten spektroskopisch in 1. Näherung überein.

** Eine Hemmung der Kondensation von $RHNBX_2$-Derivaten zu Borazinen finden auch B.M.MIKHAILOV[55] (R=H, X=SR und Alk.) und J.C.LOCKHARDT et al.[56] (R=Aryl, X=Cl) (s. hierzu auch Zit.[49]).

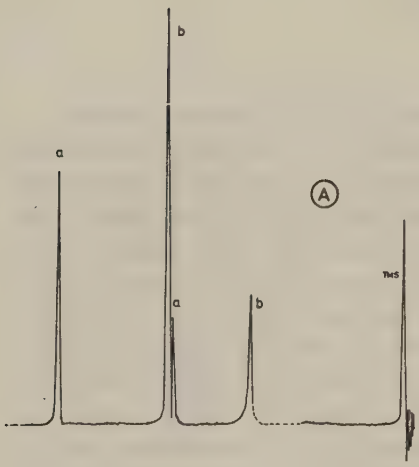
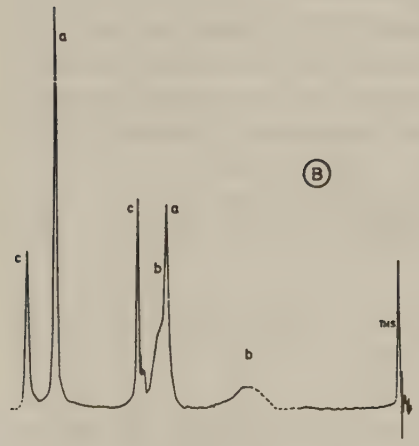


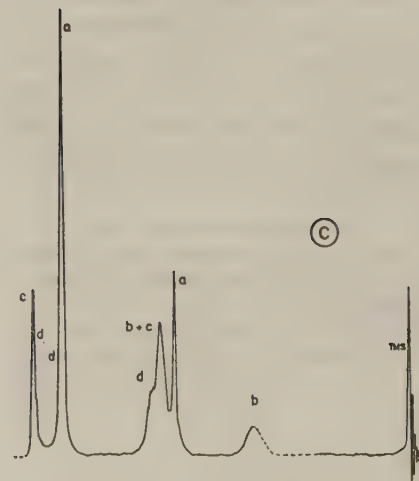
Abb.1:

^{1}H-NMR-Spektren zur Komproportionierung von $\underline{\underline{1}}\underline{b}$ und $\underline{\underline{6}}\underline{b}$ zu $\underline{\underline{5}}\underline{b}$ unter der Katalyse von Methanthiol

Spektrum (A)
Reaktionslsg. ohne $\underline{\underline{1}}\underline{b}$
(a = $\underline{\underline{6}}\underline{b}$, b = MeSH)

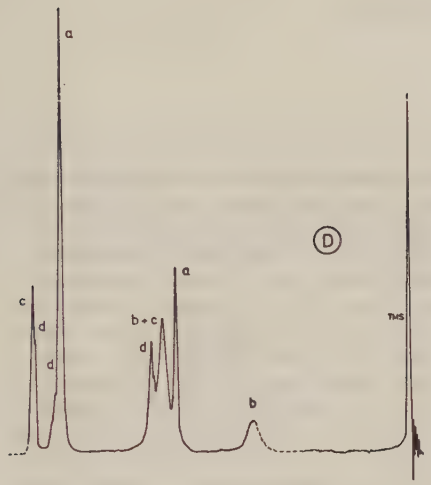


Spektrum (B)
nach dem Zugeben von $\underline{\underline{1}}\underline{b}$
(a = $\underline{\underline{6}}\underline{b}$, b = MeSH, c = $\underline{\underline{1}}\underline{b}$)

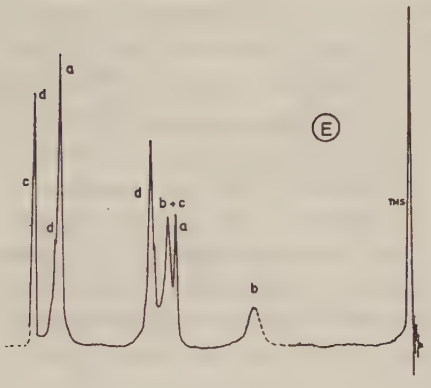


Spektrum (C)
nach 0.5 h (a = $\underline{\underline{6}}\underline{b}$, b = MeSH, c = $\underline{\underline{1}}\underline{b}$, d = $\underline{\underline{5}}\underline{b}$)

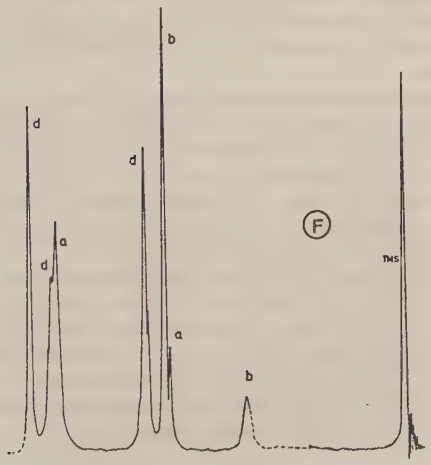
- Forts. von Abb.1 -



Spektrum (D)
nach 1 d (a = $\underline{\underline{6}}$b, b = MeSH,
c = $\underline{\underline{1}}$b, d = $\underline{\underline{5}}$b)



Spektrum (E)
nach 3 d (a = $\underline{\underline{6}}$b, b = MeSH,
c = $\underline{\underline{1}}$b, d = $\underline{\underline{5}}$b)

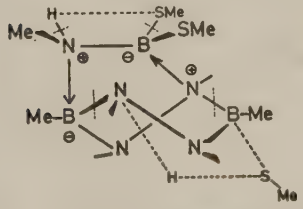


Spektrum (F)
nach 7 d bei Raumtemperatur
(a = $\underline{\underline{6}}$b, b = MeSH, d = $\underline{\underline{5}}$b)

(Der Übersichtlichkeit wegen sind an den gestrichelten Stellen die Signale des LM Et_2O weggelassen; numerische Auswertung siehe Vers.[7a])

Anmerkung:
Die Spektrenfolge (A) - (F) beweist die Teilnahme von MeSH am Reaktionsgeschehen der Komproportionierung von 6b und 1b zu 5b. Nach dem Zusammengeben (Spektrum (B)) verschmelzen in (C) die SMe-Signale von 1b und MeSH und legen neben der Verbreiterung des SH-Signals von MeSH eine Wechselwirkung zwischen beiden Verbindungen nahe. Diese konnte jedoch ohne Vorhandensein von 6b auch bei tiefen Temperaturen im System 1b/MeSH/Et_2O nicht nachgewiesen werden (Vers.[7e]). Im Verlaufe von 7d (Spektren (D) (E)) verschwinden die Signale für 1b(c) und 6b(a) und machen denen von neu entstehendem 5b(d) Platz. Gegen Ende der Reaktion (Spektrum (F)) tritt das SMe-Signal von MeSH wieder als scharfes Singulett auf (b). Zur mechanistischen Deutung der katalytischen Wirkung von Methylmercaptan* wird eine Addition des Nucleophils an das Borazin 1b vorgeschlagen, die in der Folge zur BN-Spaltung und zum schnellen Abbau der entstehenden Kette durch Addition an 6b führt. Dieser scheint schnell gegenüber der Öffnung des Heterocyclus 1b und läßt lineare Produkte daher nicht in meßbaren Konzentrationen auftreten**.

des Methanthiols für unter Addition an 6 verlaufende Kondensationsschritte (7d) an (Vers.[9b],[9c], Reaktionsbed. siehe Schema III, S.19).

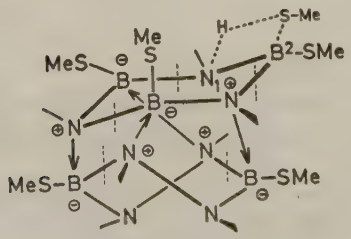


Z

Eine mechanistische Wertung läßt möglicherweise die Produktverteilung der Analogreaktionen von 9a bzw. 9b mit dem Methylderivat 6a zu (Schema IV, Vers.[10a],[10b]). Sie legt nahe, daß gerne formulierten cyclischen Übergangszuständen oder Zwischenstufen wie Ü und Z oder gar ähnlichen tri-

*Eine etwas andere Art von Mercaptan-Katalyse, die vornehmlich auf dessen saurer Wirkung beruht, fanden B.M.MIKHAILOV und V.A.DOROKHOV[54,7b] bei der thermischen Zersetzung von Monoalkylamin-Boran-Addukten zu Borazinen. Mercaptan senkt die Zersetzungstemperatur um 100°C und mehr.

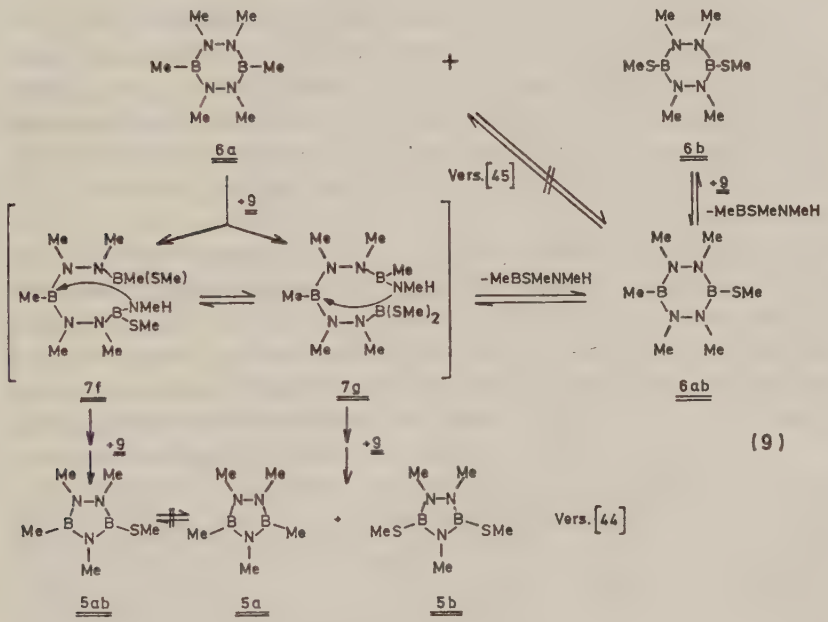
**Eine Alternative wäre die Reaktion über einen polycyclischen Übergangszustand Ü, der nach formalem "Austausch" von kovalenten mit koordinativen Bindungen unter Addition von MeSH an die trivalente N^1B^2-Einheit zu zwei Molekülen 5b und $HNMeB(SMe)_2$ abreagiert, das schnell an 6b addiert wird (Vers.[8a]).



Ü

Ü trägt der Neigung von Tetrazadiborinen zur Ausbildung polycyclischer Käfigverbindungen (Abs. 2.2.1.1)[15,16,11b] Rechnung, scheint aber auf Grund der hohen stereochemischen Ordnung und der Trimolekularität des Übergangszustandes fragwürdig (s.auch w.u.).

molekularen Spezies keine grundlegende Bedeutung für die Addition von Dipolen an das "Dipolarophil" 6 [18,57] (s. auch Abs. 2.2.1.3) zukommt, da Z unter MeSH-Transfer und doppelter BN-Bindungsspaltung grundsätzlich nur zum Derivat 5ab führen sollte.



Schema IV: Kondensationsreaktionen von Hexamethyltetrazadiborin, 6a, mit "MeNHB(SMe)$_2$" (9a und 9b)

Die Produktpalette 5a, 5b, 5ab und bei geringem Aminunterschuß insbesondere das Auftreten von 6b als Endprodukt (s. Reaktion (5c), S.14) weisen eher auf die in Schema IV vereinfachend* dargestellte

* Die Ringöffnung von 6a wird vermutlich durch die stärkste Lewissäure B(SMe)$_3$ in 9a oder 9b eingeleitet, der dann Amino-Mercapto-Gruppenaustausch zu 7f bzw. 7g unter dem katalytischen Einfluß von MeSH folgen könnte. Unter intramolekularer Fünfringbildung aus 7f und 7g entstehen HNMeNMeBX(SMe)-Ketten (X=Me, SMe), die entweder unter MeSH-Austritt zu 6a, 6b und 6ab rekombinieren oder mit einem weiteren Molekül MeNHB(SMe)$_2$ die Triazadiborolidine 5ab und 5b ergeben.

Teilnahme nichtcyclischer Verbindungen 7 hin, wie sie schon aus Abs. 2.1.2.1 (Schema II, S.14) bekannt sind. Durch die dort diskutierten Gleichgewichte zwischen offenkettigen Produkten 7 und Tetrazadiborinen 6 in Abhängigkeit vom Substituenten an den Boratomen wird auch die langsamere Reaktion von 6b in (7b) (7 d gegenüber 1 d bei 6a ohne MeSH bei RT) zwanglos erklärt.

Die nicht "konzertiert" verlaufende Addition von $MeNHB(SMe)_2$ an Hexamethyltetrazadiborin 6a verhindert also die Synthese reiner gemischtsubstituierter Derivate von Triazadiborolidinen 5. Diese ist nur möglich, wenn die Lebensdauer acyclischer Zwischenprodukte, die durch schnellen Substituentenaustausch mit Lewis-Säuren zu symmetrischen Verbindungen führen, kurz ist (s. Abs. 2.1.2.2.2).

Für das Erzielen maximaler Ausbeuten an Mercaptotriazadiborolidin 5b aus der Cokondensation von 1,2-Dimethylhydrazin und Monomethylamin mit Tris(methylthio)boran empfielt sich nach den Untersuchungen des Reaktionsverlaufs entgegen dem Prinzip von LE CHATELIER ein Belassen des entstandenen Methylmercaptans im Reaktionssystem zur Beschleunigung der Kondensationsvorgänge und eine Verlängerung der Reaktionszeit um etwa gebildeten kettenförmigen Kondensaten die Rekombination mit 6b zum thermodynamisch stabilsten Triazadiborolidin-Endprodukt zu ermöglichen. Die Ausbeute an 5b ist letzten Endes von genau stöchiometrischem Einsatz des Monomethylamins abhängig, da ein Unterschuß zu nicht abreagiertem und vom Hauptprodukt destillativ nicht trennbaren Tetrazadiborin 6b führt, während ein Überschuß von $MeNH_2$ der polymeren Kettenverknüpfung nach (7f) (Schema III, S.19) Vorschub leistet. Daß diese im Falle einer "Eintopfreaktion" nach Vers.[6a] den größten ausbeutemindernden Faktor darstellt, wird durch die erhöhte Ausbeute (76% gegenüber 47%) bei stufenweiser Reaktionsführung (Vers.[9]) in der die Konkurrenzreaktion von Monomethylamin mit 6a ausgeschlossen ist, nahegelegt.

Überraschend ist die thermodynamische Instabilität eines 3:2-Gemisches von Mercaptotetrazadiborin 6b und Mercaptoborazin 1b bezüglich der Bildung von 6 Molen Triazadiborolidin 5b. Sie führt erneut die hohe Reaktionsbereitschaft von Tetrazadiborinen vor Augen, hinter der diejenige von offenbar besser gesättigten Tri-

azadiborolidinen weit zurückbleibt. Einen relativen Vergleich der Stabilitäten von diesen und Borazinen läßt die Lage des durch Mithilfe von Methanthiol vermutlich über acyclische Produkte eingestellten Komproportionierungsgleichgewichts allerdings nicht zu.

2.1.2.2.2 B,B'-Unsymmetrisch substituierte Triazadiborolidine durch Silazanspaltung

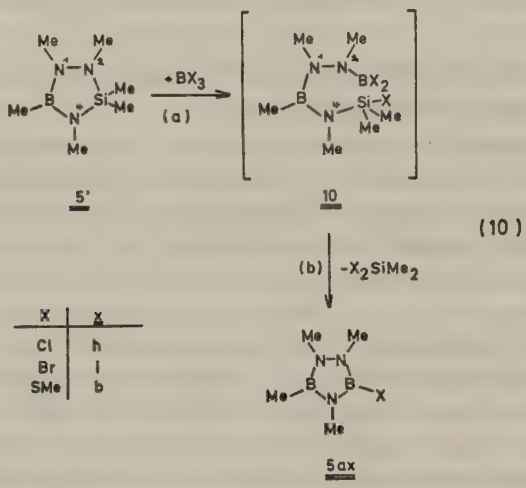
Nach NMR-Befunden[51] (Vers.[43]) setzen sich zwei verschiedene symmetrische Verbindungen $\underline{\underline{5}}\underline{x}$, die am Bor Substituenten mit freien Elektronenpaaren tragen, schnell mit den entsprechend gemischtsubstituierten Derivaten ins Gleichgewicht. Die Erfahrung[2,7b] lehrt, daß in solchen Fällen nur die leichtestflüchtige symmetrische Komponente bei der chemischen Aufarbeitung rein gewonnen werden kann. Im Gegensatz zum Borazinsystem[59] sind gemischtsubstituierte Glieder von $\underline{\underline{5}}\underline{x}$, in denen beide Substituenten am Bor funktioneller Natur sind, somit nicht darstellbar.
Durch Ersatz eines funktionellen Liganden durch eine weniger wanderungsfreudige Alkylgruppe wird der Austausch unter normalen Bedingungen in der Regel unterbunden und bleibt auf höhere Temperaturen beschränkt[60] (s. jedoch Abs. 2.2.2.2).

Deshalb wurde versucht 1,2,4,5-Tetramethyl-substituierte Derivate $\underline{\underline{5}}\underline{ax}$ des Triazadiborolidins darzustellen. Aus den erwähnten Komproportionierungsreaktionen symmetrischer Verbindungen bei höheren Temperaturen und Kondensationsreaktionen nach Schema IV/(9) sind lediglich schwertrennbare Produktgemische zu erwarten. Die beim Borazinsystem $\underline{1}$ häufig angewandte Methode der partiellen Alkylierung* von Trichlor- oder Trismercaptoderivaten mit magnesium- oder lithiumorganischen Verbindungen ist insbesondere bei Verwendung kleiner Substituenten nicht in jedem Falle selektiv und liefert oft Produktgemische durch Mehrfachalkylierung [2,7b,44,61].

Ein weiteres Syntheseprinzip zum gezielten Aufbau cyclischer BN-Systeme eröffnet der Austausch von endocyclischen Silylgruppen gegen verschiedensubstituierte >BR-Reste durch doppelte Silazanspaltung mit Alkyl- oder Arylbordihalogeniden[62,63,64]. Bei Verwendung von Hexamethyl-1,2,4-triaza-3-sila-5-borolidin $\underline{\underline{5}}'$ [65], das

* Sie wurde nur im speziellen Fall der Darstellung von $\underline{\underline{5}}\underline{ag}_2$ aus $\underline{\underline{5}}\underline{g}_2$ angewendet und soll auf Grund der besonderen strukturellen Verhältnisse der Fluorderivate in Abs. 2.2.2.3 behandelt werden.

BARLOS[65] zu einer Reihe 1,2,4-Triaza-3-phospha- und -3-arsa-5-borolidinen umsetzen konnte, sollte mit Boranen BX_3 auch die Synthese unsymmetrischer Triazadiborolidine 5ax nach (10) gelingen.



Die Lewissäure BX_3 greift normalerweise am basischsten N-Atom 2 an und öffnet unter Übertragung des Restes X die SiN-Bindung zur Kette 10 nach (10a). Ein schneller Ringschluß zu 5ax unter Abspaltung von Me_2SiX_2 ist nur bei genügender Lewisacidität der $-NMeBX_2$-Gruppierung in 10 zu erwarten, da die Basizität des Stickstoffatoms 4, das durch seinen Angriff die Cyclisierung bewirkt, durch die benachbarten aciden Zentren Bor und Silizium stark herabgesetzt ist. Stark acide BX_2-Reste erhöhen jedoch ebenso die Gefahr intermolekularer Wechselwirkung. Ein Angriff auf das Stickstoffatom 1 anderer Moleküle 5' oder 10 -etwa- und anschließende BN-Spaltung führen zu einem Abbau des für die Bildung des Triazadiborolidins 5ax wichtigen Strukturelements 10 und lassen keinen einheitlichen Reaktionsverlauf erwarten.

So liefern zwar BCl_3 und BBr_3 quantitativ Dimethyldichlor- bzw. -dibromsilan, aber die Ausbeute an 5ah (X = Cl) und 5ai (X = Br) ist neben untraktierbaren, nicht charakterisierten polymeren Produkten sehr gering[66]. Überraschend ist daher die glatte Reaktion von Tris(methylthio)boran (Vers.[11])[66], die bei Raumtemperatur in 2 Tagen 5ab (X = SMe) in hoher Ausbeute erbringt. Während offen-

kettige Disilazane auch bei höheren Temperaturen der einfachen Silazanspaltung mit $B(SMe)_3$ nicht zugänglich sind[65d], gibt insbesondere der schnelle Ringschluß nach (10b) im Falle X = SMe zu denken, der den ^{1}H-NMR-spektroskopischen Nachweis des Zwischenprodukts 10 unmöglich macht. Die mäßige Lewisacidität der $-NMeB(SMe)_2$-Gruppe in 10 wird dabei offensichtlich durch die hohe Nucleophilie der Methylthiogruppe überkompensiert, die durch einen assistierenden Angriff auf das Si-Atom in 10 den NSi-Bindungsbruch und die BN-Bindungsbildung auslöst.

Die gegenüber der Ringöffnung (10a) schnelle Bis(methylthio)dimethylsilan-Abspaltung (10b) äußert sich auch im völligen Ausbleiben von Nebenreaktionen intermolekularer Art, die durch die geringe Lewisacidität der $-NMeB(SMe)_2$-Gruppe zusätzlich erschwert sind.

Für das Fehlen von Nebenprodukten ist neben der schnellen Gleichgewichtseinstellung auch die hohe Bildungstendenz des Triazadiborolidingerüsts ausschlaggebend, die in Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei den Kondensationsreaktionen (Abs. 2.1.2.2.1) die Lage des Gleichgewichts auf seiten des Endprodukts 5ab erklärt. Etwa überschüssiges Tris(methylthio)boran oder das noch schwächer lewisacide $Me_2Si(SMe)_2$ sind, wie viele andere Lewissäuren (Abs. 2.1.3.2 und 2.2.2.2) nicht in der Lage den Triazadiborolidinring zu kettenförmigen Produkten zu öffnen; ein Beweis für die gegenüber dem Tetrazadiborin 6 (Abs. 2.1.2.1) gestiegene elektronische Sättigung in diesem 6π-Elektronensystem.

Die saubere Synthese von 5ab, 5b und des Tetrazadiborins 6b und deren hohe Stabilität (Abs. 2.2 ff) ließen, im Hinblick auf die leichte Substitution der exocyclischen Mercaptogruppe durch viele andere Reste, die Erarbeitung einer breiteren Palette von Aufbaureaktionen zu den Ringgerüsten 5x und 6x mit großer Variation der B-Substituenten unnötig erscheinen. Substitutionsreaktionen mit der konkurrierenden Möglichkeit der Ringspaltung konnten das an den Kondensationsreaktionen gewonnene Bild über chemisches Verhalten und Stabilität von Tetrazadiborinen und Triazadiborolidinen indessen sinnvoll ergänzen.

2.1.3 Substitutionsreaktionen an B-funktionellen Ringverbindungen $\underline{\underline{5x}}$ und $\underline{\underline{6x}}$

2.1.3.1 Solvolysereaktionen - Nucleophiler Angriff auf das Boratom

Substitutionsreaktionen an dreifachkoordinierten Borverbindungen werden im allgemeinen durch einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus mit der Teilnahme tetravalenten Bors in der Zwischenstufe beschrieben[7b,7c,56]. Auch bei der Solvolyse von Mercaptoderivaten der Triazadiborolidine (n = 1) und Tetrazadiborine (n = 2) mit HY (Y = NMe_2, NMeNMeH, OMe, OBu^t) dürfte, wie in Schema V formuliert, der BS-Bindungsspaltung (11b) ein Säure-Base-Gleichgewicht (11a) vorgelagert sein.

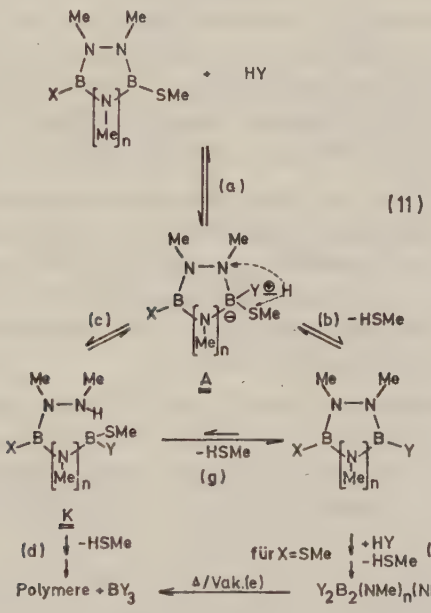
Obwohl die Schwäche der BS-Bindung und die Abspaltung leichtflüchtigen Methylmercaptans aus dem Addukt $\underline{\underline{A}}$ den weiteren Reaktionsverlauf zum Endprodukt nach (11b) favorisieren, muß auch eine Prototropie zum basischen Hydrazinstickstoff und anschließende Ringöffnung nach (11c) in die mechanistische Interpretation der in Tab.1 zusammengefaßten Aminolyse- und Alkoholysereaktionen einbezogen werden. Diese dürfte umsomehr an Gewicht gewinnen, je leichter und unselektiver das Proton in $\underline{\underline{A}}$ seinen Platz wechselt. Das ist sicher bei der stärker saueren Oxoniumstruktur in $\underline{\underline{A}}$ (Y = OR) gegenüber der Ammoniumgruppe ($Y = NR_2$) der Fall.

Während das Ringspaltungsgleichgewicht $\underline{\underline{A}} \rightleftharpoons \underline{\underline{K}}$ jedoch offenbar die Ausbeute bei Aminolysen (Y = NMe_2, NMeNMeH) von $\underline{\underline{5b}}$, $\underline{\underline{5ab}}$ und $\underline{\underline{6b}}$ auch bei Überschuß von HY, wie er zur vollständigen Entfernung der Mercaptogruppe oft notwendig ist, nicht merklich senkt, wird die Alkoholyse (Y = OMe, OBu^t) dieser Heterocyclen von mehr oder weniger starker Borsäureesterbildung begleitet. Das schlägt sich in den im Durchschnitt geringen Endausbeuten* nieder.

---

* In Tab.1 sind die Endausbeuten der isolierten Verbindungen angegeben, die wegen unterschiedlicher Aufarbeitung nur bedingt Schlüsse auf die Vollständigkeit des Reaktionsablaufs zulassen. Die vergleichende Diskussion von Reaktionen an verschiedenen Systemen stützt sich auf Produktverhältnisse, die durch ^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösungen erhalten wurden.

Schema V: Solvolysereaktionen an Methylthiotriazadiborolidinen (n = 1) und -tetrazadiborinen (n = 2)



Tab.1: Ausbeuten und Reaktionsbedingungen für Solvolysereaktionen (11) an Methylthiotriazadiborolidinen (n = 1) und -tetrazadiborinen (n = 2)

Edukt X	Nr.	HY	Produkt Nr.	T[°C]/t[h]	LM	Ausb. [%]	Vers.
Triazadiborolidine n=1							
SMe	5b	$HNMe_2$	5c	20 / 3	Et_2O	68	[12]
SMe	5b	HOMe	5d	-60	Et_2O/CH_2Cl_2	44	[14]
Me	5ab	$HNMe_2$	5ac	20 / 3	Et_2O	60	[13][66]
Me	5ab	HNMeNMeH	5ak	90 /10	-	82	[17]
Me	5ab	HOMe	5ad	-60	Et_2O	84	[15][66]
Me	5ab	$HOBu^t$	5ae	36 /24	Et_2O	56	[16][66]
Tetrazadiborine n=2							
SMe	6b	$HNMe_2$	6c	20 / 3	Et_2O	71	[18]
SMe	6b	HOMe	6d	-60	Et_2O	42	[19]

Der Grund dafür ist in der geringen Stabilität gemischtsubstituierter Alkoxyamino-, Alkoxymercapto- und Alkoxyaminomercaptoborane, wie es K (Y = OR) darstellt, zu suchen[7b,48,67,68,69]*. Während Bisaminomercaptoborane ohne NH-Funktionen (K, Y = NR_2) unbeschränkt stabil sind und nach (11g) schließlich auch zum gewünschten Produkt abreagieren, symmetrisieren jene leicht zu den reinen Trialkoxyboranen nach (11d) und entziehen so K (Y = OR) aus dem Gleichgewichtssystem (11c), (11b) und (11g).

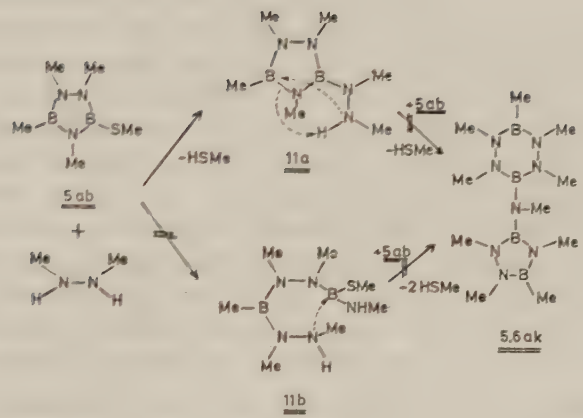
Eine stärkere Häufung sterisch anspruchsvoller Reste - wie OBu^t- behindert diese Austauschreaktion und resultiert in einer geringeren $B(OBu^t)_3$-Bildung im Falle der Darstellung von 5ae. Wie die schärferen Reaktionsbedingungen bei dieser Umsetzung zeigen (Tab.1) ist naturgemäß auch die Adduktbildung (11a) durch den großen OBu^t-Rest behindert.

Ein Zurückdrängen der unerwünschten Nebenreaktion (11d) gelingt auch zum einen durch Arbeiten bei tiefen Temperaturen, die Addukte wie A gegenüber K begünstigen, und zum anderen durch Anwendung hoher Verdünnungen, die intermolekulare Symmetrisierungsreaktionen nach (11d) zusätzlich behindern.

Für X = SMe führt ein wiederholter Angriff des Nucleophils HY zu den symmetrischen Produkten 5c, 5d, 6c und 6d nach (11f). Dieser äußert sich auch für X = Me in einer geringen Bildung von $MeB(OMe)_2$[66] (HY = MeOH), die aber jene von $B(OMe)_3$ bei weitem nicht erreicht und daher eine höhere Reversibilität der Reaktion A ⇌ K (11c) für den Fall der Ringöffnung am methylierten Boratom nahelegt. Die Möglichkeit des Angriffs auf das die Methylgruppe tragende Boratom ist auch im Hinblick auf die Darstellung des Hydrazin-verbrückten Triazadiborolidinderivats 5ak von Bedeutung. Insbesondere die hohe Temperatur, die zur zweiten Abspaltung von Methanthiol aus 11a und 5ab notwendig ist (Tab.1, Vers.[17]), könnte die Bildung des Isomeren 5.6ak etwa über 11a oder 11b nach den Reaktionsgleichungen (12) ermöglichen.

---

* Siehe jedoch Fußnote S.36 und Zit.[75].



(12)

Das Auftreten von 5.6ak kann jedoch aus NMR- und massenspektroskopischen Gründen ausgeschlossen werden.

Die Strukturtypen 6 können offenbar nur in Ausnahmesituationen* durch Umaminierungen mit 1,2-Dimethylhydrazin aus dem Heterocyclus 5 erhalten werden[18]. Das beweist erneut die Überlegenheit der Triazadiborolidinstruktur 5 gegenüber dem Tetrazadiborin 6 aus thermodynamischen Gründen.

Auch bei der Methanolyse von 6b ist die $B(OMe)_3$-Bildung gegenüber der entsprechenden Reaktion beim 5-Derivat erhöht und Ausdruck einer größeren Ringöffnungstendenz nach (11c) (Schema V) in Analogie zu den bei Angriff von Lewissäuren an Tetrazadiborinen gefundenen Verhältnissen (Abs. 2.1.2.1 und 2.1.3.2). Die Aplanarität des Ringgerüsts von 6, wie sie aus NMR- und PE-Daten gefolgert werden kann (Abs. 2.3)[70] und inzwischen für festes 6c durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen ist[71], erleichtert die Prototropie in A (11c) zum Ringstickstoff durch dessen höhere

---

* Geringe Mengen $6f_2$ werden z.B. beim längeren Erhitzen der Hydridoverbindung 5f mit 1,2-Dimethylhydrazin im Überschuß gebildet (Vers.[30a]). Die treibende Kraft dafür dürfte die Entfernung von 6f aus dem Gleichgewicht durch Dimerisation zu $6f_2$ sein.

Basizität zusätzlich*.

Die hohe Ausbeute an 5ad gegenüber dem B,B'-methoxylierten Derivat 5d legt eine geringere $B(OMe)_3$-Bildung bei der Methanolyse von 5ab nahe. Diese ist zum Teil erklärbar durch die geringere statistische Wahrscheinlichkeit der Nebenreaktionen (11c-d) bei nur einfacher Substitution. Neben der direkten Ringspaltung bei der Darstellung unterliegen jedoch insbesondere die Alkoxyderivate 5d, 5ad, 5ae und 6d der Symmetrisierung zu Borsäureestern und polymeren Aminohydrazinoboranen bei höheren Temperaturen im Vakuum ((11e), Schema V, S.29). Durch diese in Abs. 2.2.2.1 näher behandelte Folgereaktion wird auch die bei 5d gegenüber 5ad beobachtete starke Ausbeuteminderung aufgrund der höheren Temperatur beim destillativen Aufarbeiten ausreichend erklärt.

Zusammenfassend läßt sich bei protolytischen Reaktionen (11) an Mercaptoderivaten von Tetrazadiborinen 6 eine leicht erhöhte Neigung zum Ringabbau im Vergleich zu Triazadiborolidinen 5 erkennen, die sich insbesondere bei der wenig selektiven Alkoholyse in verstärkter Borsäureesterbildung und geringerer Ausbeute zu erkennen gibt.

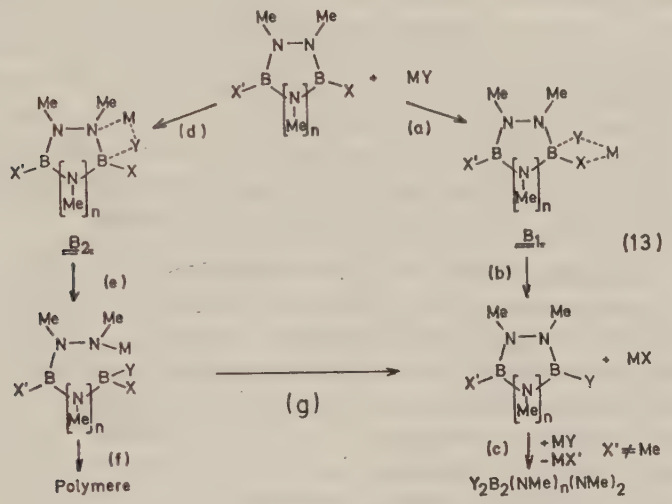
2.1.3.2 Austauschreaktionen - Elektrophiler Angriff auf den exocyclischen Substituenten

Im Falle präparativ schwer zugänglicher Halogenderivate des Borazins 1 erbringen exocyclische Substituentenaustauschreaktionen mit verschiedenen Metall- und Nichtmetallhalogeniden oft befriedigende Ergebnisse[29,45,72,79]. Bei gezielter Abwandlung dieser Methode sind auch die Fluor-, Chlor- und Bromderivate der BN-Heterocyclen 5 und 6, die durch entsprechende Kondensationsreaktionen nicht darstellbar sind (Abs. 2.1.1.2), nach (13a-c) (Schema VI) in wechselnden Ausbeuten zu erhalten. Diese sind mit den Reaktionsbedingungen in Tab.2 zusammengetragen.

Die in Schema VI aufgenommenen Reaktionsgleichungen (13d-f) stehen in vereinfachter Weise für die konkurrierende Ringspaltung

* Zu einem größeren Verhältnis an ringgeöffnetem Produkt trägt zudem die doppelte Möglichkeit der Protonenwanderung in A zu basischen Hydrazinstickstoffen im Falle n=2 nach (11c) bei. Hingegen ist die Basizität des Iminostickstoffs in Triazadiborolidinen (n=1) deutlich geschwächt durch zwei benachbarte B-Atome und damit die Spaltung der >BNMeB<-Brücke in A retardiert.

Schema VI: Austauschreaktionen an Triazadiborolidinen $\underline{\underline{5}}\underline{x}$ (n = 1) und Tetrazadiborinen $\underline{\underline{6}}\underline{x}$ (n = 2) mit Säuren MY



Tab.2: Ausbeuten und Reaktionsbedingungen der Austauschreaktionen (13) an Triazadiborolidinen $\underline{\underline{5}}\underline{x}$ und Tetrazadiborinen $\underline{\underline{6}}\underline{x}$

Lfd.Nr.	MY	X'	X	LM	Triazadiborolidine (n=1) E	P	T[°C]/t[h]	Ausb.	Vers.	Tetrazadiborine (n=2) E	P	T[°C]/t[h]	Ausb.	Vers.
	Chlorierungen													
1	HCl	SMe	SMe	Et_2O	$\underline{\underline{5}}\underline{b}$	$\underline{\underline{5}}\underline{h}$	20/0.5	46	[20]	$\underline{\underline{6}}\underline{b}$	$\underline{\underline{6}}\underline{h}_2$	20/2	29	[27c]
2	PCl_3	SMe	SMe	CH_2Cl_2						$\underline{\underline{6}}\underline{b}$	$\underline{\underline{6}}\underline{h}$	20/0.5	65	[27a]
3	$HgCl_2$	SMe	SMe	Et_2O						$\underline{\underline{6}}\underline{b}$	$\underline{\underline{6}}\underline{h}$	36/3	<10	[27d]
4	BCl_3	NMe_2	NMe_2	Et_2O						$\underline{\underline{6}}\underline{c}$	$\underline{\underline{6}}\underline{h}_2$	-30	48	[27b]
5	$PhBCl_2$	Me	SMe	CH_2Cl_2	$\underline{\underline{5}}\underline{ab}$	$\underline{\underline{5}}\underline{ab}$	20/0.5	59	[21a][a)]					
6	$PhBCl_2$	Me	NMe_2	CH_2Cl_2	$\underline{\underline{5}}\underline{ac}$	$\underline{\underline{5}}\underline{ah}$	20/0.5	64	[21b][a)]	$\underline{\underline{6}}\underline{c}$[b)]	$\underline{\underline{6}}\underline{h}$	20/0.5	<10	[27d]
	Bromierungen													
7	BBr_3	NMe_2	NMe_2	CH_2Cl_2	$\underline{\underline{5}}\underline{c}$	$\underline{\underline{5}}\underline{i}$	-30	60	[22b]	$\underline{\underline{6}}\underline{c}$	$\underline{\underline{6}}\underline{i}$	-30	<10	[28b][c)]
8	Me_2BBr	NMe_2	NMe_2	CH_2Cl_2	$\underline{\underline{5}}\underline{c}$	$\underline{\underline{5}}\underline{i}$	20/0.5	67	[22a]	$\underline{\underline{6}}\underline{c}$	$\underline{\underline{6}}\underline{i}$	20/0.5	28	[28a]
9	Me_2BBr	Me	NMe_2	CH_2Cl_2	$\underline{\underline{5}}\underline{ac}$	$\underline{\underline{5}}\underline{ai}$	20/0.5	75	[23][a)]					
	Fluorierungen													
10	BF_3	NMe_2	NMe_2	CH_2Cl_2	$\underline{\underline{5}}\underline{c}$	-	20	0	[24c]					
11	$BF_3 \cdot OEt_2$	NMe_2	NMe_2	Et_2O	$\underline{\underline{5}}\underline{c}$	$\underline{\underline{5}}\underline{g}_2$	20/5-10	79	[24a]	$\underline{\underline{6}}\underline{c}$	$\underline{\underline{6}}\underline{g}_2$	36/10	67	[29a]
12	SbF_3	SMe	SMe	Et_2O	$\underline{\underline{5}}\underline{b}$	$\underline{\underline{5}}\underline{g}_2$	20/2	27	[24b]	$\underline{\underline{6}}\underline{b}$	$\underline{\underline{6}}\underline{g}_2$	20/10	36	[29b]

E=Edukt, P=Produkt, LM=Lösungsmittel a) Zit.[66], b) X'=NMe_2, c) LM = Pentan, Et_2O/Pentan, Toluol

durch Säuren MY, die bei intermolekularen Folgereaktionen zur Bildung undefinierbarer Polymerer und damit zur Ausbeuteminderung der cyclischen Endprodukte 5 und 6 beiträgt. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Stabilitäten der Halogenderivate 5 und 6 (Abs. 2.2.1.2 und 2.2.2.1), die grundätzlich geringere Ausbeuten bei Tetrazadiborinen im Vergleich zu 5-Derivaten bei Analogreaktionen bewirken, lassen sich der Tab.2 darüberhinaus einige interessante Tatsachen entnehmen.

So sinken die Ausbeuten an halogenierten Verbindungen 6 weit unter 10%, wenn man als MY starke Lewissäuren wie BBr_3 (Tab.2, Nr.7) und $PhBCl_2$ (Nr.6) verwendet, während die Menge an isolierbaren Derivaten 5 sowohl vom Ausgangssystem (Nr.5,6) als auch von der Art von MY (Nr.7,8) relativ unabhängig ist.
Diese Befunde lassen sich leicht unter Berücksichtigung der Ringöffnungsreaktionen an 6 mit BX_3-Derivaten, wie sie in Abs. 2.1.2.1 behandelt wurden, verstehen. Wie am Beispiel des $PhBClNMe_2$ und 6h gezeigt werden konnte (Vers.[27d]), können in der Reaktion (13a-c) entstehende starke Lewissäuren MX (z.B. $PhBClNMe_2$, Br_2BNMe_2 und Cl_2BNMe_2) die gebildeten Tetrazadiborine zu Ketten öffnen und vermindern damit die Ausbeute an destillierbarem oder sublimierbarem Produkt. Daher ist das äußerst empfindliche 6i nur mit Dimethylbromboran aus der entsprechenden Aminoverbindung 6c darstellbar, weil entstandenes Me_2BNMe_2 mit 6i bei Raumtemperatur nicht mehr reagiert (Vers.[28c]). Aus gleichem Grunde avanciert PCl_3 zum besten Chlorierungsmittel von 6b, da es selbst im Überschuß weder BN-Bindungen der Ausgangsverbindung noch des Endprodukts 6h zu lösen vermag*.

Keinen Widerspruch bilden in diesem Zusammenhang die ähnlich hohen Ausbeuten an $5g_2$ und $6g_2$ bei der Fluorierung der Aminoverbindungen mit Bortrifluoridätherat (Nr.11). Durch die enorme Energiefalle der schnellen Dimerisation wird dem entstandenen F_2BNMe_2 sofort die Möglichkeit eines endocyclischen Angriffs auf die BN-Ringe entzogen, die ihrerseits in inertere Dimere übergehen. Im Gegensatz dazu dimerisieren Cl_2BNMe_2 oder Br_2BNMe_2

* PCl_3 und PBr_3 scheinen auch geeignete Chlorierungsmittel bei der Darstellung von 5h, 6i oder 5i. Allerdings erwachsen auf Grund der ähnlichen Sdp. der Endprodukte Trennprobleme. Aus dem gleichen Grund muß PCl_3 bei Reaktion Nr.2 (Tab.2) im Überschuß vorgelegt werden, um das Entstehen von $(MeS)_2PCl$ und $P(SMe)_3$ zu vermeiden, die von 6h schwer abgetrennt werden können[76].

langsam erst im Verlaufe einiger Tage[33] und können als monomere trivalente Borverbindungen ihren stark lewisaciden Charakter voll in Form der erwähnten Nebenreaktion entfalten.

Die Verwendung von BF_3-Spezies bei der Fluorierung der Aminoderivate ist auch im Hinblick auf den primären Angriff der Lewis- oder Brønsted-Säure MY nach (13a) oder (13d) (Schema VI) von Interesse. Wählt man gasförmiges Bortrifluorid als Fluorierungsmittel für $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{c}}$ in Methylenchlorid (Nr.10), so läßt sich überhaupt kein $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{g}}_2$ isolieren. Die Bildung von undestillierbaren Rückständen und wenig $\underline{\underline{1}}\underline{\underline{g}}$ legt nahe, daß im Primärschritt unselektive Adduktbildung an allen Stickstoffatomen erfolgt, die bei höheren Temperaturen zur endocyclischen BN-Bindungsspaltung führt. Verwendet man hingegen $BF_3 \cdot OEt_2$, so kehrt man den Primärschritt der Säure-Base-Wechselwirkung (13a,d) annähernd in eine S_{N2}-Reaktion am Boratom der Lewissäure um. Folglich gewinnen geringe Unterschiede in der Nucleophilie endo- und exocyclischer Stickstoffatome von $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{c}}$ und $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{c}}$ in hohem Maße an Bedeutung und resultieren in einer selektiven exocyclischen Substitution.

Wie die höhere Reaktionsgeschwindigkeit des Triazadiborolidins $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{c}}$ mit $BF_3 \cdot OEt_2$ gegenüber $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{c}}$ vermuten läßt (Nr.11), wird dessen exocyclische Aminogruppe nicht im gleichen Maße zur Rückbindung herangezogen, wie diejenige des Tetrazadiborins und ist deshalb gegenüber $BF_3 \cdot OEt_2$ nucleophiler*. Das ist ein erneuter Hinweis auf die stärkere elektronische Sättigung des Boratoms in Triazadiborolidinen, zu der in Tetrazadiborinen offenbar der exocyclische Substituent beitragen muß. Unterschiedliche geometrische Verhältnisse (siehe Abs. 2.3) wären dafür eine einleuchtende Erklärung.

Eine ausgeprägte "weich-weich"-Wechselwirkung zwischen exocyclischem Substituenten an $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{x}}$ und $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{x}}$ und der Lewissäure MY sollte aus erwähnten Gründen die Nebenreaktion der Ringspaltung nach (13d,e,f) vermeiden. In diesem Sinne kann die schon behandelte Chlorierung von $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{b}}$ mit Phosphortrichlorid gesehen werden (Nr.2). Auch die Anwesenheit von Ether bei der Umsetzung von $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{c}}$ mit Bortrichlorid (Nr.4) hat bei tiefen Temperaturen die gleiche Wirkung wie im Falle des Fluorids und ergibt erträgliche Ausbeuten an $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{h}}_2$.

---

* Eine schnellere Reaktion wäre allerdings auch durch leichtere Winkeldeformation in der tetravalenten Zwischenstufe $\underline{\underline{B}}_1$ beim Fünfring, der kleinere Winkel am Bor begünstigt, zu erklären.

Hingegen fallen die Ausbeuten bei Verwendung der harten Brønsted-Säure HCl auch bei dem gegen endocyclischen Angriff weniger empfindlichen Triazadiborolidin $\underline{\underline{5b}}$ unter 50% und legen einen höheren Prozentsatz der Addition an cyclische BN-Bindungen nach (13d,e) über $\underline{\underline{B}}_2$ (Schema VI) nahe, die nur unvollständig über (13g) zum gewünschten exocyclischen Substitutionsprodukt führt.

Auch Metallhalogenide sollten besonders in Verbindung mit der stark nucleophilen Mercaptogruppe in $\underline{\underline{5b}}$ und $\underline{\underline{6b}}$ eine erfolgreiche Synthese von Halogenderivaten gewährleisten. Mit Quecksilber(II)-chlorid und Antimon(III)fluorid wurden aber aufgrund von im folgenden erläuterten Nebenreaktionen nur magere Ausbeuten erzielt. Während reine Mercaptoborane mit $HgCl_2$ zu chlorieren sind[80], scheiterten Versuche an $\underline{\underline{6b}}$ offenbar wegen der Bildung stabiler schwerlöslicher Stickstoffaddukte ungeklärter Zusammensetzung (Vers.[27d])[81]. Ein Aufarbeiten bei höherer Temperatur verbietet sich aufgrund der thermischen Labilität der Endprodukte $\underline{\underline{6h}}$ bzw. $\underline{\underline{6h}}_2$.

Die Verwendung von SbF_3 als Fluorierungsmittel für $\underline{\underline{6b}}$ und $\underline{\underline{5b}}$ ist eingeschränkt durch ausbeutevermindernde Redoxreaktionen, die unter anderem schwarzes metallisches Antimon liefern. Auch die Abtrennung der Produkte $\underline{\underline{5g}}_2$ und $\underline{\underline{6g}}_2$ von gebildetem lichtempfindlichen Tris(methylthio)antimon gestaltet sich schwierig. Immerhin zeigen die Darstellung der Fluorderivate von $\underline{\underline{5}}$ und $\underline{\underline{6}}$ in 27- bzw. 36%iger Ausbeute, wie auch die gelungene Synthese von bisher unzugänglichem 2-Fluor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin nach dieser Methode[82] die große Affinität des Schwefels zum Antimon*. Fluorierungen von Halogenderivaten mit SbF_3 bringen dagegen bedeutend geringere Ausbeuten (Vers.[24c])[72].

Zum Schluß sei noch kurz auf die am System $\underline{\underline{5}}$ durchgeführten Hydrierungsreaktionen eingegangen, die sich nur schwer in das verwendete Schema von Substitutionen an $\underline{\underline{5x}}$ und $\underline{\underline{6x}}$ einfügen. In Übereinstimmung mit bekannten Methoden lassen sich Halogenderivate glatt mit LiH[83] oder $LiAlH_4$[84] in Ether umsetzen (Vers. [25a], [25b]). Die Verwendung des Mercaptoderivats $\underline{\underline{5ab}}$ liefert bei der Reaktion mit $LiAlH_4$ ähnlich gute Ausbeuten und gewährt einen homogenen Reaktionsverlauf in Ether (Vers.[26]).

* Mercaptoborane lassen sich auch mit $Sb(OBu^n)_3$ schonend in Borsäure- und sogar gemischte Thioborsäureester verwandeln, wie R.H.CRAGG et al.[75] zeigen konnten.

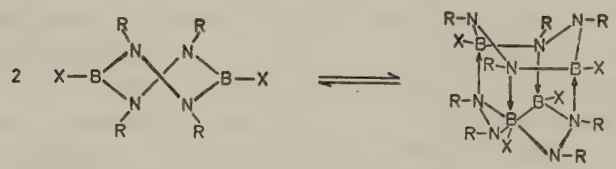
Insgesamt offenbaren die Austauschreaktionen an den BN-Heterocyclen 5 und 6 mit Lewissäuren erneut die größere Reaktionsträgheit des 6π-Elektronenfünfringsystems gegenüber Ringabbaureaktionen. Die angedeutete Labilität auch der Halogenderivate von 6 gegenüber Lewissäuren stützt des weiteren die schon in Abs. 2.1.2.1 beim Aufbau des Tetrazadiboringerüsts gewonnenen Erkenntnisse. Eine Neigung zur Stabilisierung des Rings durch Einebnung des 8π-Elektronensystems bei stark elektronenziehenden Gruppen am Bor ist an Hand der durchgeführten Reaktionen nicht zu erkennen. Der verbleibende Elektronendichtemangel, der nicht wie bei 5 durch höhere π-Elektronendelokalisation im planaren Fünfring ausgeglichen werden kann, gibt sich deutlich im unterschiedlichen chemischen Verhalten der Tetrazadiborine zu erkennen, wie im folgenden gezeigt werden wird.

2.2 Chemisches Verhalten B-funktioneller Tetrazadiborine und Triazadiborolidine

2.2.1 Tetrazadiborine

2.2.1.1 Dimerisation

Bis(amino)borane mit dem Strukturelement II (S.4) sind mit oder ohne carbocyclischer Verknüpfung der N-Atome auch bei kleinen Resten (R = Me) und stark elektronegativen Substituenten X (X = Hal) in der Regel stabil gegenüber Dimerisation*. Im Gegensatz dazu neigen die 1,2,4,5-Tetraza-3,6-diborine $\underline{\underline{6}}\underline{x}$, die man sich formal aus 2 Strukturelementen II durch doppelte NN-Verknüpfung entstanden denken kann, außergewöhnlich stark zur Assoziation. Wie bereits erwähnt (Schema I, S.7), existieren daher einige alkylierte Vertreter von $\underline{\underline{6}}\underline{x}$ mit kleinen Resten an den Stickstoffatomen nur in Form des, aus zwei wannenförmigen Sechsringen durch koordinative BN-Bindungen entstandenen, polycyclischen Käfigs $\underline{\underline{6}}\underline{x}_2$[11,15,17]. Deren Struktur ist für den Fall des Derivats mit X = Bu^t und R = H durch Einkristallröntgenstrukturanalyse nachgewiesen[16].



Während bislang nur Beispiele bekannt waren, die die Lage des Gleichgewichts (14) sterisch beeinflußten, ließ der kontinuierliche Übergang zu lewisacideren Boratomen durch Variation der Substituenten X in $\underline{\underline{6}}\underline{x}$ eine Aussage über den elektronischen Einfluß auf (14) erwarten.

*Bez. Unregelmäßigkeiten bei den Fluorderivaten siehe Abs. 2.2.2.3

In der Tat beweisen NMR- (Abs. 2.3.1) und massenspektroskopische Untersuchungen (Abs. 2.3.3) die mehr oder weniger ausgeprägte Tendenz von 1,2,4,5-Tetramethyltetrazadiborinen $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{x}}$ (R = Me) in Abhängigkeit vom Substituenten X in Dimere* überzugehen. So sind die Verbindungen $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{c}}$ (X = NMe_2), $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{d}}$ (X = OMe), $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{b}}$ (X = SMe) und $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{a}}$[11a,18] (X = Me) nur als stabile Monomere faßbar. Die Chlor- und Bromderivate $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{h}}$ und $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{i}}$ entstehen bei der Darstellung (Abs. 2.1.3.2) monomer und lassen sich durch Sublimation als kristalline Festkörper gewinnen. Als solche sind sie bei -20°C gegen Dimerisation stabil. Erst beim längeren Verweilen von $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{h}}$ und $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{i}}$ in aprotischen organischen Solventien wie Methylenchlorid, Ether oder Pentan bei Raumtemperatur stellt sich das Gleichgewicht (14) langsam zugunsten der dimeren Spezies $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{h}}_2$ und $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{i}}_2$ ein und kann NMR-spektroskopisch verfolgt werden[76]. Das Cl-Derivat $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{h}}$ dimerisiert vollständig zu $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{h}}_2$, während bei der Br-Verbindung auch nach 35 d bei Raumtemperatur noch Reste von monomerem $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{i}}$ vorhanden sind**. Beim Dichlortetrazadiborin gelingt die Isolierung des Dimeren $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{h}}_2$ in fester Form (Vers.[27b]). Dagegen fällt $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{i}}_2$, vermutlich wegen der durch Zersetzung bedingten Verunreinigungen (s.Fußnote d.S. und Abs. 2.2.1.2), nur als nichtkristallisierbares Öl an, das sich im Gegensatz zu $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{h}}_2$ auch nicht teilweise in monomeres $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{i}}$ zurückverwandeln läßt (Vers.[27b], [28a], [33g]). Während die Sublimation der dimeren Cl-Verbindung $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{h}}_2$ neben dem Triazadiborolidin $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{h}}$ reversibel auch wenig monomeres $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{h}}$ erbringt (Vers. [33g]), erleidet $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{i}}_2$ aufgrund der größeren Labilität eine voll-

*In Analogie zu dem durch Röntgenstrukturanalyse gesicherten Derivat (R = H, X = Bu^t) wird für diese Dimeren die Struktur $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{x}}_2$ mit S_4-Symmetrie angenommen. Die ebenfalls denkbare Struktur $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{x}}_2$, (s.w.u.) mit D_2-Symmetrie kann spektroskopisch nicht vollkommen ausgeschlossen werden (s. auch Zit.[10,11a]). Gegen ein Isomerengemisch sprechen INDOR-Untersuchungen am H-Derivat $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{f}}_2$ (Abs. 2.3.1) und die scharfen Fpe. der H-, F- und Cl-Derivate $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{f}}_2$, $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{g}}_2$ und $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{h}}_2$.

**Die Feststellung der Gleichgewichtslage wird erschwert durch gleichzeitige Bildung der Triazadiborolidine $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{h}}$ bzw. $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{i}}$ und anderer Nebenprodukte (s. Abs. 2.2.1.2), die insbesondere beim äußerst thermolabilen Br-Derivat in verstärktem Maße auftritt. Höhere Temperaturen bei der Gleichgewichtseinstellung bzw. längere Reaktionszeiten bei Raumtemperatur sind daher ausgeschlossen. Ebenso wird eine quantitative Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten und thermodynamischer Größen wie ΔH und ΔS auf NMR-spektroskopischem Wege unmöglich.

kommene Zersetzung zu 5i und einer Vielzahl weiterer unidentifizierter Nebenprodukte.

Eine Reversibilität des Gleichgewichts (14) ist auch für X = H, F innerhalb der ^{1}H-NMR-Genauigkeit nicht feststellbar. Sowohl $6g_2$ (X = F) als auch $6f_2$ (X = H) entstehen bei der Darstellung nach verschiedenen Methoden[11a] (Vers.[29a-b], [30a-b]) nur als Dimere. Der Thermolyse der Verbindungen, die ^{1}H- und ^{11}B-NMR-spektroskopisch verfolgt werden kann (Abs. 2.2.1.2, Vers.[33e], [33f]), ist selbst bei 100°C keine nachweisbare, schnelle Gleichgewichtseinstellung mit den monomeren Molekeln vorgelagert*. $6g_2$ und $6f_2$ werden auch nach der Sublimation dimer erhalten. Schließlich legen die PE- und Massenspektren der beiden Verbindungen nahe, daß auch der Dimerenanteil in der Gasphase hoch ist (Abs. 2.3.3 und 2.3.2.1).

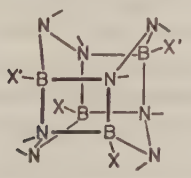
Die Substituenteneinflüsse der Reste X auf das Gleichgewicht (14) sind demzufolge bis in Einzelheiten mit den bekannten Verhältnissen bei Dimethylaminoboranen Me_2NBX_2 korrelierbar[2,7c, 33,77,90]. Hier wie dort verhindern Substituenten, die in der Lage sind, die Elektronenlücke am Bor durch dative π-Bindungsanteile aufzufüllen (X = NMe_2, OMe, SMe), die Dimerisation. Ebenso ist die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung bei H-, F-, Cl- und Br-Derivaten von Me_2NBX_2-Verbindungen. wie die Gleichgewichtslage bei den entsprechenden Tetrazadiborinen reproduziert[33,90]. Selbst die starke Assoziation der Fluor- und Hydridoverbindungen $6g_2$ und $6f_2$ auch bei höheren Temperaturen und in der Gasphase findet ihr Gegenstück bei dimerem Dimethylaminodifluor- und Dimethylaminoboran[7c,90].

Im Gegensatz zu den Hydridoverbindungen (X = H) sind die methylierten Derivate (6a, Dimethylaminodimethylboran) monomer und zeigen bei annähernd gleicher Lewisacidität des Bors den

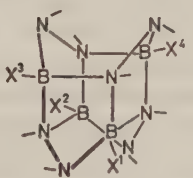
*Die Zersetzung der Tetrazadiborine $6g_2$ und $6f_2$ ist bei 100°C schnell und die Konzentration von monomerem 6g und 6f bei dieser Temperatur offenbar klein, so daß eine eindeutige Zuordnung von Signalen für monomeres 6g und 6f im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Cl-Derivat $6h_2$ nicht getroffen werden kann (Vers.[33g], Zit.[76]).

großen Einfluß sterischer Faktoren auf die Dimerisierungsgleichgewichte an. Dieser schlägt offenbar auch bei den halogenierten Verbindungen durch, die entgegen der üblicherweise diskutierten Aciditätszunahme in der Reihenfolge X = F < Cl < Br[7c] einen zunehmenden Anteil monomerer Verbindungen bei zunehmendem Raumanspruch von X im Gleichgewicht enthalten.

Daß das Auftreten stabiler Monomerer auf der einen Seite und charakterisierbarer Dimerer $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{x}}_2$ auf der anderen die Verhältnisse bei der Assoziation von Tetrazadiborinen nur unvollständig beschreibt, ist den Versuchen [31a] und [31b] zu entnehmen. Danach nimmt das methylierte Derivat $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{a}}$ bei Kombination mit den lewisacideren Halogenverbindungen $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{h}}$ und $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{i}}$ an der Assoziation teil.
Dieser 'gekreuzten' Dimerisation ist ein schneller Substituentenaustausch* vorgelagert, der neben den reinen Komponenten $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{a}}$ und $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{h}}$ ($\underline{\underline{6}}\underline{\underline{i}}$) auch das gemischte Tetrazadiborinderivat $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{a}}\underline{\underline{h}}$ (bzw. $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{a}}\underline{\underline{i}}$) als ^{1}H-NMR-spektroskopisch nachweisbares Monomeres erzeugt (Vers.[31a,b]).



$\underline{\underline{6}}\underline{\underline{x}}_2$ (D_2)



$\underline{\underline{6}}\underline{\underline{x}}_2$ (S_4)

Zur leichten Bildung von $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{a}}\underline{\underline{h}}$ und $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{a}}\underline{\underline{i}}$ könnte unter anderem* das vom stabilen Dimeren $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{x}}_2$ abweichende Assoziat $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{x}}_2$, mit D_2-Symmetrie (für X = X') beitragen.

*Austauschreaktionen dieser Art sind auch für Triazadiborolidine typisch und werden ausführlich in Abs. 2.2.2.2 behandelt.

Nach der Vereinigung der Molekeln $\underline{\underline{6}}\underline{a}$ (X = Me) und $\underline{\underline{6}}\underline{h}$ (X' = Cl) zu $\underline{\underline{6}}\underline{x}_2$, durch Ausbildung von vier koordinativen, in der Strukturformel (S.41) senkrechten BN-Bindungen, ist deren Unterscheidung von den waagerechten, vormals endocyclischen BN-Bindungen in $\underline{\underline{6}}\underline{a}$ und $\underline{\underline{6}}\underline{h}$ rein formal. Neben der Rückreaktion zu den Ausgangsverbindungen kreiert der statistisch gleichermaßen wahrscheinliche Bruch der waagerechten BN-Bindungen in $\underline{\underline{6}}\underline{x}_2$, zwei neue monomere Tetrazadiborineinheiten $\underline{\underline{6}}\underline{ah}$ (X = Me, X' = Cl). Ein spektroskopischer Nachweis des Assoziats $\underline{\underline{6}}\underline{x}_2$, zu Beginn der Umsetzung äquimolarer Mengen von $\underline{\underline{6}}\underline{a}$ mit $\underline{\underline{6}}\underline{h}$ oder $\underline{\underline{6}}\underline{i}$ ist nicht möglich, wohl aber weist die enorme Signalverbreiterung der ^{1}H-NMR-Signale von $\underline{\underline{6}}\underline{a}$ auf Umlagerungsvorgänge der eben beschriebenen Art hin (Vers.[31a]).

Das Auftreten B,B'-gemischtsubstituierter Tetrazadiborinderivate bei der äquimolaren Reaktion von $\underline{\underline{6}}\underline{a}$ mit $\underline{\underline{6}}\underline{h}$ und $\underline{\underline{6}}\underline{i}$ kompliziert die Bildung stabiler Dimerer $\underline{\underline{6}}\underline{x}_2$ mit S_4-Gerüstsymmetrie zusätzlich und läßt kein einheitliches Produkt erwarten.

So ist etwa die Adduktbildung zwischen $\underline{\underline{6}}\underline{a}$ und $\underline{\underline{6}}\underline{h}$ zu $\underline{\underline{6}}\underline{a}\cdot\underline{h}_2$ ($\underline{\underline{6}}\underline{x}_2$:X^1 = X^2 = Me, X^3 = X^4 = Cl) ebenso möglich, wie die Dimerisation von $\underline{\underline{6}}\underline{ah}$ zu $\underline{\underline{6}}\underline{ah}_2$ ($\underline{\underline{6}}\underline{x}_2$: X^1 = X^3 = Me, X^2 = X^4 = Cl) und gibt zur Bildung Isomerer vom cis/trans-Typ Anlaß. Nachdem auch die "Eigendimerisation" von $\underline{\underline{6}}\underline{h}$ zu $\underline{\underline{6}}\underline{h}_2$ ($\underline{\underline{6}}\underline{x}_2$: X^1 = X^2 = X^3 = X^4 = Cl) nicht ausgeschlossen werden kann, ^{1}H-NMR-Spektren aber bei 1 : 1 - Umsatz eine vollständige Teilnahme des Methylderivats $\underline{\underline{6}}\underline{a}$ an den Dimerisationsvorgängen mit $\underline{\underline{6}}\underline{h}$ nahelegen (Vers.[31a]), muß auch die Bildung eines stabilen Adduktes $\underline{\underline{6}}\underline{ah}\cdot\underline{a}_2$ ($\underline{\underline{6}}\underline{x}_2$: X^1 = X^2 = X^3 = Me, X^4 = Cl) aus $\underline{\underline{6}}\underline{ah}$ und $\underline{\underline{6}}\underline{a}$ erwogen werden. Aus den ^{1}H-NMR-Spektren, die durch die in dimeren Aminoboranen übliche BNCH-long-range-Kopplung[77] (Abs. 2.3.1.2) nur eine Vielzahl unaufgelöster, breiter N- und BMe-Signale zeigen, ist weder die Anzahl noch das Verhältnis der auftretenden $\underline{\underline{6}}\underline{x}_2$-Spezies zu ersehen. Die Kompliziertheit insbesondere auch der ^{11}B-NMR-Spektren legt jedoch zusammen mit der mangelnden Kristallisationsneigung der Reaktionsrückstände sowohl beim Cl- (Vers.[31a]) als auch beim Br-Derivat (Vers.[31b]) eine Teilnahme aller dis-

kutierten Dimerisationsmöglichkeiten in beiden Fällen nahe*. Aus der im Vergleich mit Bis(amino)boranen größeren Dimerisationsneigung von Tetrazadiborinen $\underline{\underline{6}}\underline{x}$ folgt unter anderem ein größerer Lewissäurecharakter**, der diese Verbindungsklasse in ihrem Verhalten bei entsprechender Substitution eher an die Seite der Me_2NBX_2-Derivate stellt. Das erhöhte Elektronendichtedefizit am Bor, das auch aus den ^{11}B-NMR-Verschiebungen im Verhältnis zu analogen Verbindungen folgt (Abs. 2.3.1.1.2), hat mehrere Gründe:

(i) sind Hydrazinstickstoffatome grundsätzlich in geringerem Maß als Aminostickstoffe in der Lage, Elektronendichte an elektrophile Partner abzugeben. Die Bindung zum zweiten Stickstoff erhöht gegenüber elektropositiveren Resten (H,R) die Elektronegativität des Hydrazinstickstoffs und macht ihn, verglichen mit Aminen, in der Regel weniger basisch[88].

(ii) Die erwartete Einebnung (Abs. 1.2) der Tetrazadiborine, die einen erhöhten Doppelbindungsanteil der endocyclischen BN-Bindungen und damit eine intramolekulare elektronische Absättigung zur Folge hätte, tritt offenbar auch mit kleinen elektronegativen Resten am Bor nicht ein. Während die getwistete Struktur von $\underline{\underline{6}}\underline{c}$ (Reaktionsgleichung (14), X = NMe_2)[71] in Analogie

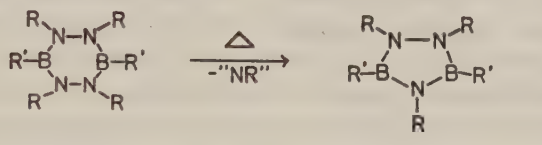
*Auch die einführenden Versuche zur Darstellung gemischtsubstituierter Derivate von $\underline{6}\underline{x}$ durch teilweise Halogenierung des B-Hydrido-Käfigs $\underline{\underline{6}}\underline{f}_2$ mit Quecksilber(II)chlorid [85,86,87] (Vers.[32]) lassen sich unter dem Aspekt der Isomerenbildung und unerwünschter Ein- und Dreifachchlorierung sehen. Wiederum sprechen die NMR-Spektren für uneinheitliche Produktgemische. Bei Annahme eines ähnlichen Reaktionsablaufs wie bei HAlN-Polyedern[87] könnte nach $HHgCl \rightarrow HCl + Hg\downarrow$ gebildeter Chlorwasserstoff zusätzliche Nebenreaktionen durch Addition an den basischen, dreifachkoordinierten N-Atomen in $\underline{\underline{6}}\underline{f}_2$ zu Ammoniumsalzen hervorrufen[11b]. Die Möglichkeit der Addition von Säuren an das Dimere $\underline{\underline{6}}\underline{f}_2$ zeigt sich auch in der Bildung eines unlöslichen Niederschlags mit $HgCl_2$ im 1. Schritt der Halogenierungsreaktion (Vers.[32]).

**Für die Dimerisation ist sicher nicht allein die Lewisacidität am Boratom entscheidend. Neben den erwähnten sterischen Substituenten-Einflüssen, die bei analogen Bis(dimethylamino)boranen und Tetrazadiborinen $\underline{\underline{6}}\underline{x}$ in 1. Näherung gleich sein sollten, sind vor allem die unterschiedlichen strukturellen Möglichkeiten für Dimere entscheidend. So ist für Bis(dimethylamino)borane keine dimere Form mit ähnlich hoher Symmetrie und schlecht angreifbarer, "abgesättigter" Struktur wie $\underline{\underline{6}}\underline{x}_2$ vorstellbar. Diese Eigenschaften sollten sich in einer erhöhten kinetischen und thermodynamischen Stabilität von $\underline{\underline{6}}\underline{x}_2$ äußern, zumal diese das Gleichgewicht (14) ebenso beeinflussen, wie die elektronischen Verhältnisse im Monomeren.

zum Tris(dimethylamino)boran[89] aus sterischen Gründen verständlich wird, könnte ein kleiner Substituent X in $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{x}}$ eine planare Ringkonformation ermöglichen. Der Gewinn an 'Delokalisierungsenergie' reicht dabei jedoch augenscheinlich nicht aus, um monomere planare Tetrazadiborine $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{x}}$ entgegen der steigenden Wechselwirkung nichtbindender Elektronenpaare an den Hydrazinstickstoffen zu stabilisieren. Die Folge ist eine intermolekulare Absättigung im Dimeren, wenn nicht der exocyclische Substituent (z.B. X = NMe_2, OMe und SMe) die Elektronendichte am Bor in ausreichender Weise erhöht. Diesbezüglich muß die Grenze etwa beim Methylderivat $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{a}}$ gezogen werden, das zwar bei tiefen Temperaturen Basen, wie Methylmercaptan, zu kristallinen Addukten anlagert[18], aber keine NMR-spektroskopisch nachweisbaren Assoziate $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{a}}_2$ oder $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{a}}_2$, liefert. Dennoch könnten sie im System auftreten, wenn man etwa einen gegenüber der NMR-Zeitskala schnellen Austausch mit vorhandenem Monomeren annimmt. In Lösung mehr oder minder basischer Solventien werden schwache Assoziate in der Regel zerstört und sind deshalb auch nicht durch eine Molekulargewichtsbestimmung[10] nachweisbar. Die Ergebnisse der Vers.[31a] und [31b] lassen aber deren Teilnahme beim Substituentenaustausch von Tetrazadiborinen vermuten. Das ist auch für die mechanistische Interpretation ihrer Thermolyse, die im nächsten Abschnitt beleuchtet werden soll, eine notwendige Voraussetzung.

2.2.1.2 Thermolabilität - Ringkontraktion zu Triazadiborolidinen

Einen engen Zusammenhang zwischen den beiden BN-Heterocyclen 6 und 5 stellt die thermische Zersetzung der Tetrazadiborine zum 6π-Fünfringsystem des Triazadiborolidins nach (15)



6 5 (15)

her. Diese von D.NÖLLE[18] am Hexamethylderivat 6a aufgefundene Reaktion ist auch für funktionell substituierte Tetrazadiborine 6x bzw. deren Dimere $6x_2$ typisch und führt die unterschiedliche Stabilität der Verbindungsklassen 5 und 6 am eindringlichsten vor Augen. Wichtigstes Merkmal der Ringverengungsreaktion ist ein Bruch der bekannt schwachen NN-Bindung (38-65 kcal/Mol[94,149]), der allein das Auftreten des Triazadiborolidinsystems neben anderen Produkten (s.Abs. 2.2.1.2.2) erklären kann.

2.2.1.2.1 Voraussetzungen für NN-Bindungsspaltungen an Hydrazinen und Hydrazinoboranen

Den vielfältigen Hinweisen in der Literatur[88,95] über homolytische und heterolytische NN-Spaltungen an Hydrazinderivaten seien zunächst allgemeine, auch für die in dieser Hinsicht wenig untersuchten Hydrazinoborane relevante Fakten entnommen. Übereinstimmend legen Befunde an verschieden substituierten Hydrazinen eine Zunahme der NN-Bindungsenergie nahe, wenn die Wechselwirkung der nichtbindenden Elektronenpaare durch geeignete Partner herabgesetzt wird. So weisen NN-Bindungsverkürzung, Anstieg der IR-Valenzschwingungsfrequenzen und die höhere thermische Stabilität von Hydraziniumsalzen gegenüber freiem Hydrazin auf eine Stärkung der NN-Bindung im Dikation $^{+}H_3N\text{-}NH_3^{+}$ gegen-

über H_2N-NH_2 trotz der beiden positiven Ladungen an benachbarten Atomen hin[94].

Ebenso ist die NN-Bindung in vielen 1,2-Diacylhydrazinen, deren Elektronenunterschuß an den sp^2-Kohlenstoffzentren durch Abzug von Elektronendichte aus den besetzten p^{π}-Stickstofforbitalen ausgeglichen wird, verkürzt*. Die erhöhte thermische Stabilität dieser Substanzklasse[95,98] sollte ihr Gegenstück in der Chemie der Hydrazinoborane finden, in denen das Lewis-acide Bor den elektrophilen Partner** zur elektronischen Entlastung der NN-Bindung darstellt. In der Tat scheint die leichte Spaltung derselben in 6 nicht gerade typisch für das Verhalten von Hydrazinoboranen mit der Koordinationszahl 3 an Stickstoff und Bor, wie zahlreiche Beispiele hoher thermischer Belastbarkeit solcher Moleküle zeigen[33,34,99,100].

Phenylgruppen, mit ihrem großen Raumbedarf, Elektronendichteangebot und der Möglichkeit, durch π-Delokalisation gunstige Übergangszustände zu bilden, erleichtern thermische und katalytische NN-Bindungsspaltungen (z.B. homolytisch in Aminylradikale[98] oder etwa die Benzidinumlagerung[101]) insbesondere in Verbindung mit Substituenten mit +M-Effekt in o,p-Stellung bei Hydrazinen in hohem Maße[88,95]. Demgegenüber werden Hydrazinoborane beim Übergang von Alkyl- zu Arylsubstituenten in der Regel zusätzlich stabilisiert (s.w.u.) und lassen damit keine übereinstimmenden mechanistischen Konsequenzen erkennen.

Vielmehr scheint für einen leichten Bruch der Hydrazinbrücke in BN-Derivaten, wie auch für andere Element-Element-Bindungen der fünften Hauptgruppe[102,103], eine starke Polarisierung im Molekül entscheidend, wie sie insbesondere in Boran-Hydrazin-Addukten auftritt. Diese gehen bei thermischer Belastung weit unter

---

*1,2-Diformylhydrazin (d_{NN} = 139.2 pm[96]) -z.B.- ist zudem im Gegensatz zu H_2NNH_2 (d_{NN} = 145 pm[97]) mit gauche-Konformation planar (siehe in diesem Zusammenhang auch die Ausführungen über die Struktur der Tetrazadiborine in Abs. 2.2.1.1 und 2.3.2.1 und Fußn.** dieser S.).

**Die elektronische Analogie zwischen Borylresten und Carbonylfunktionen wird etwa auch durch die Isosterie der BF- mit der C=O-Gruppe nahegelegt und äußert sich z.B. NMR-spektroskopisch in der Korrelationsmöglichkeit von $\delta^{11}B$ und $\delta^{13}C$ in verwandten Verbindungen[106].

der Zersetzungstemperatur des freien Hydrazins in Aminoborane oder Borazine über[36,37,38,104*,105]. Auch die Tetrazadiborinderivate $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{x}}$ sind zur Adduktbildung und damit zur Polarisierung der NN-Bindung etwa durch Dimerisation zu $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{x}}_2$ befähigt, wie im letzten Abschnitt gezeigt wurde. Anders als bei der Zersetzung der Hydrazin-Boran-Addukte entstehen aber bei der Thermolyse von $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{x}}$ keine Borazine.

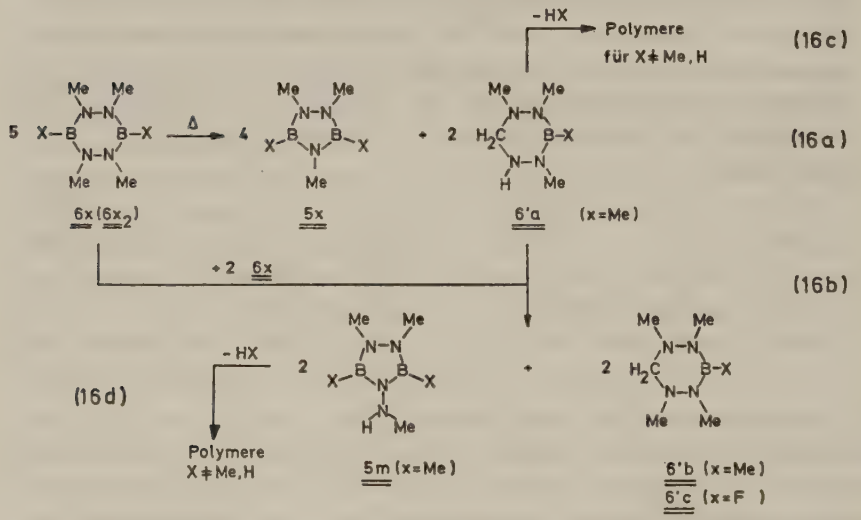
Die ausschließliche Bildung von Triazadiborolidinen $\underline{5}$ und anderer isolierbarer Produkte im stöchiometrischen Verhältnis in Fällen, in denen die Reaktionsträgheit der Substituenten am Bor Folgereaktionen verhindert (X = Me,H; s.n.Abs.), deuten die hohe Spezifität des Abbaus von Tetrazadiborinen an. Der Versuch einer mechanistischen Interpretation muß deshalb sicher den chemischen Verhaltensweisen der Ausgangsprodukte Rechnung tragen und die strukturellen Gegebenheiten der Reaktionsprodukte berücksichtigen. Eine Analyse der Einflüsse verschiedener Substituenten auf Produkte und Reaktionsgeschwindigkeit ist somit angezeigt.

*Die Bildung von B-Halogenborazinen aus Hydraziniumsalzen $[H_3NNH_3]^{2+}2X^-$ und Bortrihalogeniden BX_3 bei 180°C (Zit.[104]) spiegelt demgegenüber eher die Zersetzlichkeit freien H_2NNH_2 bei dieser Temperatur wieder, wie insbesondere der ausgeprägte katalytische Einfluß von Schwermetallionen auf beide Reaktionen vermuten läßt.

2.2.1.2.2 Experimentelle Befunde bei Tetrazadiborinen

2.2.1.2.2.1 Reaktionsprodukte

Die Thermolyse von N-Tetramethyltetrazadiborinen $\underline{\underline{6}}\underline{x}$ oder deren Dimerer $\underline{\underline{6}}\underline{x}_2$ erfolgt nach den Gleichungen (16a - d) und bestätigt Untersuchungen am Hexamethylderivat $\underline{\underline{6}}\underline{a}$ durch D.NÖLLE[18]. Demnach läßt sich die Bildung von $\underline{\underline{5}}\underline{x}$ als Redoxreaktion auffassen. Dem reduktiven Bruch der NN-Bindung im Tetrazadiborin, der zur Bildung des Triazadiborolidingerüsts führt, steht die Oxidation einer Hydrazinmethylgruppe zur Methylengruppe in den



Tetrazaborinanen* $\underline{\underline{6'}}\underline{x}$ gegenüber. Während bei der Thermolyse von $\underline{\underline{6}}\underline{a}$ in Substanz bei Temperaturen bis 100°C $\underline{\underline{6'}}\underline{a}$ nach (16a) das NMR-spektroskopisch nachweisbare und durch destillative Trennung isolierte[18] Hauptprodukt neben $\underline{\underline{5}}\underline{a}$ darstellt, gewinnt die Neben-

*Die Verbindungen $\underline{\underline{6'}}\underline{x}$ lassen sich formal als Abkömmlinge des Formaldehyds $H_2C{=}O$ auffassen, in denen die Sauerstoffunktion durch eine cyclische "Hydrazinal"-Gruppe ersetzt ist.

reaktion (16b) mit zunehmender Reaktionszeit bei 100°C vor allem in schlecht solvatisierenden Lösungsmitteln (Chlorbenzol statt Pyridin) an Bedeutung (Vers.[34d]). Danach wird in einer Austauschreaktion dipolarer Ringhälften -MeN-NMe-BMe-, $-CH_2$-NMe-NMe- und -NH-NMe-BMe- unter Verbrauch eines weiteren Mols $\underline{\underline{6}}\underline{a}$ pro Mol $\underline{\underline{6'}}\underline{a}$ der thermodynamisch bevorzugte Triazadiborolidinabkömmling $\underline{\underline{5}}\underline{m}$ neben $\underline{\underline{6'}}\underline{b}$ gebildet (Reaktionsgleichung (20), S.61; Vers.[34f])*. Dem Auftreten von $\underline{\underline{6'}}\underline{c}$ bei der Thermolyse von $\underline{\underline{6}}\underline{g}_2$ (X = F) und einem $\underline{\underline{6'}}\underline{a}$-analogen BH-Derivat bei der Zersetzung von $\underline{\underline{6}}\underline{f}_2$ (Vers.[29a], [33e,f]) ist zu entnehmen, daß auch die Ringverengung von Tetrazadiborinen mit funktionellen Resten am Bor den Reaktionsgleichungen (16a - b) folgt. Mobile Reste, wie X = SMe, Cl, Br und F führen jedoch zu den Nebenreaktionen (16c) und (16d), in denen Moleküle mit NH-Funktionen unter HX-Austritt analog Gleichung (1a) (S.6) zu BN-verknüpften Ringpolymeren mit $\underline{\underline{6}}\underline{x}$, $\underline{\underline{5}}\underline{x}$ und $\underline{\underline{6'}}\underline{x}$ kondensieren. Isolierbare, funktionell substituierte Analoga von $\underline{\underline{6'}}\underline{a}$ oder $\underline{\underline{5}}\underline{m}$ sind deshalb nicht zu erwarten. Darüberhinaus beeinflußt etwa freiwerdender Halogenwasserstoff das Reaktionsgeschehen durch Salzbildung in vielfältiger Weise und ist sicher für die mageren Ausbeuten an isolierbaren Thermolyseprodukten bei präparativen Ansätzen für X ≠ Me mitverantwortlich (Vers.[33]).

Den Einfluß der N-Substitution auf die Thermolyse von Tetrazadiborinen haben wir nicht eingehend untersucht, und Hinweise auf Reaktionsprodukte fehlen nahezu vollständig. Unter Berücksichtigung der scharfen Reaktionsbedingungen bei der Darstellung scheint allerdings eine milde Thermolyse von Tetrazadiborinen mit Wasserstoff oder Phenylgruppen an den Stickstoffatomen ausgeschlossen[15,17,22a]. Fehlende NMe-Gruppen in N-Tetraphenyl-B-dimethyltetrazadiborin, $\underline{\underline{6}}\underline{u}$ verhindern eine Thermolyse nach (16) bei 100°C (Vers.[33k]). Auch das N-Tetraäthyl-B-dimethylderivat bleibt 2 h bei 140°C unzersetzt[18], obwohl hier die Bildung eines $\underline{\underline{6'}}\underline{x}$-analogen Derivats grundsätzlich möglich scheint. Die in Abs. 2.2.1.2.3 gegebenen mechanistischen Vorschläge müssen dieses unterschiedliche Thermolyseverhalten von Tetraza-

*Für eine weitere Erklärung des Auftretens von $\underline{\underline{5}}\underline{m}$ und $\underline{\underline{6'}}\underline{b}$ siehe auch S.61 und Vers. [37a].

diborinen mit verschiedenen Stickstoffsubstituenten ebenso einbeziehen, wie die variierenden Reaktionsgeschwindigkeiten der N-Tetramethylderivate 6x in Abhängigkeit des Substituenten X am Bor.

2.2.1.2.2.2 Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Substituenten am Boratom

Die ^{1}H-NMR-spektroskopische Verfolgung der Thermolyse von Tetrazadiborinen 6x (Vers.[33]) läßt unter Berücksichtigung der verschiedenen Reaktionstemperaturen und Konzentrationen eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihenfolge $X = NMe_2 << SMe \approx Me < H \approx F << Cl \approx Br$ erkennen. Die Ringverengung erfolgt also umso schneller, je lewisacider das Bor ist. Außerdem wird für die Zersetzung des dimeren Cl-Derivats $6h_2$ im Vergleich zum Monomeren 6h eine leicht erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. (Vers.[33g], Abb. und Tab. im Anhang). Ebenso reagieren auch die 'Mischdimerisate' von 6a mit 6h bzw. 6i (S.42) erheblich schneller als reines 6a (Vers.[33i,j]).

Neben der Lewisacidität am Bor bestimmen auch sterische Faktoren die Thermolysegeschwindigkeit von Tetrazadiborinen. So steigt beim Übergang vom BMe-Derivat 6a zur BPh-Verbindung die Zersetzungstemperatur für etwa gleiche Halbwertszeit (2 d) von 100 auf 180°C, obwohl sich die Lewisacidität der beiden Verbindungen nicht merklich unterscheiden sollte (Vers.[34])[18]. Auch die größere Stabilität des 1,2,4,5-Tetraäthyl-3,6-dimethyl-1,2,4,5-tetraza-3,6-diborins gegenüber 6a (s.w.o.) kann unter dem Gesichtspunkt des gesteigerten Raumbedarfs der Äthyl-Gruppe gegenüber dem Methylsubstituenten gesehen werden.

Während die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit in der Substituentenreihenfolge $X = NMe_2$ bis Br möglicherweise durch einen stark unterschiedlichen Beitrag katalytischer oder autokatalytischer Effekte durch Verunreinigungen oder Thermolyseprodukte vorgetäuscht werden könnte*, spricht der große Einfluß steri-

*Auf autokatalytische Effekte wird in Abs. 2.2.1.2.4.1 näher eingegangen. Störend könnte sich bei der Thermolyse von Halogenderivaten insbesondere die Bildung von Halogenwasserstoff nach (16c,d) (S.48) auswirken, obwohl eine Reaktionsbeschleunigung vor allem durch Basen, etwa MeHNNHMe, erfolgt. Zugabe von Spuren von MeSH, H_2SO_4 oder trockenem 1,2-Dimethylhydrazin-dihydrochlorid haben vergleichsweise geringen Einfluß auf die Thermolyse von 6a (s. hierzu aber auch Zit.[18]).

scher Veränderungen für eine Molekülassoziation im Übergangszustand oder der Zwischenstufe. Der leichte Abbau der dimeren H- und F-Verbindungen $\underline{\underline{6}}f_2$ und $\underline{\underline{6}}g_2$ bei 100 - 120°C, die bei diesen Temperaturen mit dem Monomeren nicht in erkennbarem Maße im Gleichgewicht stehen (Abs. 2.2.1.1) und die Reaktionsbeschleunigung bei Übergang von Monomeren zu $\underline{\underline{6}}x_2$-Spezies, läßt dabei an die Teilnahme solcher Assoziate mit S_4-Symmetrie (S.41) selbst denken. Unter dieser Voraussetzung wird im folgenden eine mechanistische Hypothese erarbeitet, die auch der Produktpalette und den beobachteten Substituenteneffekten Rechnung trägt.

2.2.1.2.3 Mechanistische Hypothesen

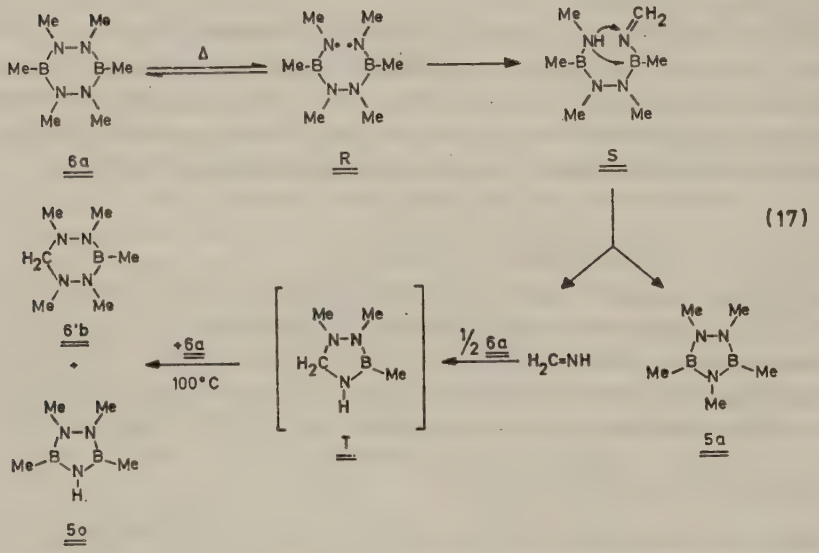
In[18] wird eine Vielzahl von mechanistischen Vorschlägen für die Bildung von Triazadiborolidinen aus Tetrazadiborinen erörtert, die z.T. auch unter dem Eindruck der vorliegenden Ergebnisse und gemeinsamen Diskussionen entstanden. Unter Berücksichtigung der an substituierten Hydrazinen beobachteten Verhältnisse (Abs. 2.2.1.2.1) sollen zunächst weniger wahrscheinliche Reaktionsweisen ausgeschlossen werden.

Mehrere Gründe sprechen danach gegen eine geschwindigkeitsbestimmende homolytische Spaltung der NN-Bindung in $\underline{\underline{6}}x$ oder $\underline{\underline{6}}x_2$ im Primärschritt. So steht eine Reaktionshemmung bei zunehmend sterisch anspruchsvollen Resten (Et, Ph gegenüber Me) ebenso im Widerspruch zu der Aminylradikal-Bildung aus Hydrazinen*, wie die Reaktionsbeschleunigung bei zunehmend lewisacidem Bor, das, wie mehrfach dargelegt, zur Entlastung der antibindenden elektronischen Wechselwirkung in der Hydrazinbrücke beitragen sollte.

Nimmt man dennoch die Bildung eines Diradikals $\underline{\underline{R}}$ etwa bei der Thermolyse von $\underline{\underline{6}}a$ an, so wäre nach den in (17) formulierten Folgeschritten, die in Analogieschlüssen die bekannten Chemismen von

*Für die leichte Bildung von Diarylaminylradikalen aus Tetraarylhydrazinen ist die große sterische und elektronische Belastung im Grundzustand nach allgemeiner Auffassung[98] ausschlaggebend. Wie bereits erwähnt (S.46) fördern +M-Substituenten in o,p-Stellung daher zusätzlich die homolytische Spaltung der NN-Bindung. Im Gegensatz dazu sind Tetraalkylhydrazine und den Borderivaten verwandte 1,2-Diacylhydrazine (S.46) gegen die Bildung von Aminylradikalen weitaus stabiler[98].

Alkylaminylradikalen, Einschiebungsreaktionen von C=N-Doppelbindungssystemen in 6a und dessen Austauschreaktionen mit cy-



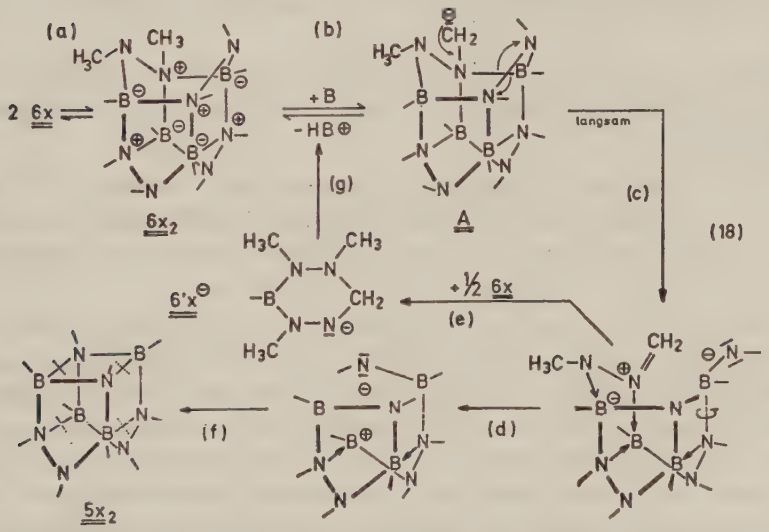
clischen Borolidin-Fünfringen - wie T - berücksichtigen*, die Bildung von 5o neben 5a und 6'b zu erwarten.

Das Auftreten von 5o kann jedoch insbesondere in 6'b-äquivalenten Mengen ^{1}H-NMR- und massenspektroskopisch ausgeschlossen werden (Vers.[34d])[18], während die Nebenreaktion (16b) (S.48) sehr wohl die Bildung von 6'b neben 5m erklärt. Eine Reaktion

*Für R ist neben einer Rekombination zu 6a in Lösungsmitteln mit schwer abstrahierbaren H-Atomen (PhCl, Pyridin) in Analogie zu Alkylaminylradikalen nach Zit.[98] eine Disproportionierung zu S zu erwarten, das, wie in (17) angedeutet, unter Bildung von 5a und Protonentransfer die Schiff'sche Base H_2C=NH entläßt. Deren Einschiebung in 6a sollte das Triazaborolidin T liefern, das aber mit überschüssigem 6a bei 100°C in Übereinstimmung mit Reaktion (21) (S.60, Vers.[37a]) wahrscheinlich in das stabilere 5o und 6'b übergehen würde.

nach (17) ist danach unter den gegebenen Reaktionsbedingungen* auszuschließen, zumal auch die starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von 6a von der Polarität des Lösungsmittels (Abs. 2.2.1.2.4.1) eher für eine heteropolare gegenüber einer radikalischen Reaktion spricht. Schließlich konnte ein Ringabbau von 6a auch durch längeres Bestrahlen mit UV-Licht bei Raumtemperatur nicht induziert werden (Vers.[35]).

Eine mechanistische Hypothese, die sowohl die Substituenteneffekte als auch Stöchiometrie und Art der Reaktionsprodukte bei der Thermolyse von Tetrazadiborinen 6x erklärt, wird in Schema VII zur Diskussion gestellt.



Schema VII: Mechanistische Hypothese zur Thermolyse von 1,2,4,5-Tetramethyltetrazadiborinen 6x (der Übersichtlichkeit halber sind bei leeren Valenzstrichen Me-Reste an Bor und Stickstoff und Formalladungen weggelassen)

*Andere Reaktionsbedingungen und Ausgangsprodukte könnten jedoch einen (17)-ähnlichen Reaktionsmechanismus hervorrufen (siehe hierzu Abs. 2.2.1.2.5).

Danach soll aus einem vorgelagerten Gleichgewicht (18a) zwischen monomerem $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{x}}$ und dimerem $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{x}}_2$ eine Hilfsbase B die N-ständige Methylgruppe nach (18b) deprotonieren. Diese Ablösung eines aliphatischen Protons sollte durch die positive Ladung am benachbarten Stickstoff erleichtert werden. Der nächste, vermutlich geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt (18c) liefert unter heteropolarer NN-Spaltung -wie angedeutet- neben einem -BMe-$\underline{\overset{\ominus}{N}}$-Me-Bruchstück, das etwa auch in lithiierten Aminoboranen auftritt[82)], ein an den BN-Käfigrest koordiniertes, deprotoniertes Formaldehydmonomethylhydrazon. Letzteres könnte durch Reaktion mit einer Hälfte des "1,3-Dipol-Generators"[18,57)] (Abs. 2.2.1.3) $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{x}}$ zu $\underline{\underline{6}}'\underline{\underline{x}}^{\ominus}$ nach (18e) aus dem Molekülverband abgelöst werden und Raum für eine Drehung der geladenen BN-Einheit mit anschließender Rekombination zu $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{x}}_2$ nach (18d) und (f) geben.

Triazadiborolidine bilden keine Dimeren* mit der Struktur $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{x}}_2$; folglich würde dieser polycyclische BN-Käfig rasch in 2 Moleküle $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{x}}$ dissoziieren.

Wie durch den Reaktionspfeil (18g) angedeutet, könnte $\underline{\underline{6}}'\underline{\underline{x}}^{\ominus}$ in einer Art Ionenkettenreaktion erneut als deprotonierendes Agens nach (18b) wirken oder in einer Kettenabbruchreaktion etwa durch HB^+ zum isolierbaren $\underline{\underline{6}}'\underline{\underline{x}}$ neutralisiert werden**.

Rückschauend läßt sich beim Vergleich von $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{x}}_2$ mit $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{x}}_2$ erkennen, daß in den dimeren Tetrazadiborinen schon die Struktureinheiten zweier Triazadiborolidin-Fünfringe vorgebildet sind und damit stereochemische Voraussetzungen für deren leichte Bildung bestehen. Neben dem Deprotonierungsschritt (18b) und der NN-Spaltung in (18c) vollziehen sich Bindungsveränderungen nur zwischen Bor- und Stickstoffatomen. Diese bedürfen sicher nur geringer Aktivierungsenergie, zumal in polycyclischen BN-Käfigen eine Unterscheidung zwischen 'koordinativen' und 'echten' BN-Bindungen

---

*Eine Ausnahme sind die Fluorderivate $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{g}}_2$ und $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{ag}}_2$, die jedoch eine von $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{x}}_2$ abweichende Struktur besitzen (Abs. 2.2.2.3).

**Äquivalent wäre eine Beschreibung, in der das Anion des Formaldehydmonomethylhydrazons als Base B in (18b) wirkt und entstehendes freies Hydrazon sich anschließend an $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{x}}$ zu $\underline{\underline{6}}'\underline{\underline{x}}$ addiert.

energetisch nicht gerechtfertigt ist.

Die mechanistische Erklärung nach Schema VII wird nicht ohne Vorbehalt gegeben, da z.B. auch Tetrazadiborine, die keine stabilen Dimerisate $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{x}}_2$ liefern -wie $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{a}}$ (X = Me)- leicht in Triazadiborolidine übergehen. Allerdings wurden in Abschnitt 2.2.1.1 Hinweise für das Auftreten von Addukten mit $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{x}}_2$-Struktur zumindest als Zwischenstufen speziell am Beispiel des Hexamethylderivats $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{a}}$ erörtert.

Weitere, den Reaktionsverlauf (18) stützende Untersuchungen schienen jedoch angebracht und versprachen nur beim Ausgangssystem $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{a}}$ mit seinen klaren Produktverhältnissen und der im Vergleich zu funktionellen Substituenten eingeschränkten Reaktivität der Methylgruppe am Bor, Erfolg. Die experimentellen Belege beziehen sich daher im wesentlichen auf dieses Derivat.

2.2.1.2.4 Experimentelle Hinweise auf den Mechanismus

2.2.1.2.4.1 Reaktionsgeschwindigkeiten und Lösungsmitteleinfluß

Nehmen zwei Moleküle Hexamethyltetrazadiborin am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Thermolyse teil, so sollte sich das in einer nicht linearen Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit niederschlagen. Daher wurde $\underline{\underline{6a}}$ bei 100°C in Substanz, sowie mit verschiedenen Anfangskonzentrationen in Chlorbenzol und Pyridin zersetzt und die Konzentrationsabnahme ^{1}H-NMR-spektroskopisch gemessen. Die Versuchsdurchführung und die Meßergebnisse sind in Vers.[34] bzw. dem Anhang 6 zusammengefaßt.

Danach ist der Reaktionsverlauf komplex und weder durch ein Geschwindigkeitsgesetz erster oder zweiter Ordnung zu beschreiben. Nach einer mehr oder weniger großen Induktionsperiode scheint zwar insbesondere bei der Zersetzung in Pyridin das Konstanzkriterium $\log I_n \sim t$ für eine Reaktion erster Ordnung erfüllt (Abb. A5, S.A7), die Steigungen der Geraden und damit die Geschwindigkeitskonstanten sind jedoch nicht, wie zu erwarten, von den Ausgangskonzentrationen unabhängig. Das gilt auch mit der Einschränkung gewisser Unregelmäßigkeiten für die Reaktion in Chlorbenzol.

Die Induktionsperiode, die mit abnehmender Anfangskonzentration an $\underline{\underline{6a}}$ zunimmt, deutet auf einen autokatalytischen Reaktionsablauf hin. Damit ist auch die verkürzte Reaktionszeit in Substanz im Einklang, wenn man nicht von völlig Thermolyseprodukt-freiem $\underline{\underline{6a}}$ ausgeht ($t_{1/2} \approx 1$ d bei 93-proz. $\underline{\underline{6a}}$, $t_{1/2} \approx 3$ d bei 97.4-proz. $\underline{\underline{6a}}$), denn es liegt die Vermutung nahe, daß die stark basischen Tetrazaborinane $\underline{\underline{6'a}}$ und $\underline{\underline{6'b}}$ im Deprotonierungsschritt (18b) (S.53) bei höheren Temperaturen katalytisch wirksam werden können.

Dieser wird umso wahrscheinlicher, je höher die Konzentration von $\underline{\underline{6x}}_2$ ist, in dem eine positive Ladung auf dem benachbarten Stickstoff die H-Atome der -MeNN^{+}-CH$_3$-Gruppe acidifiziert. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Konzentration und

Art des Lösungsmittels bestätigt diese Auffassung. Trägt man die Halbwertszeiten* $t_{1/2}$ gegen den Lösungsmittelanteil auf (Abb.2), so wird ein sehr unterschiedlicher Einfluß von Chlorbenzol und Pyridin auf die Reaktionsgeschwindigkeit erkennbar.

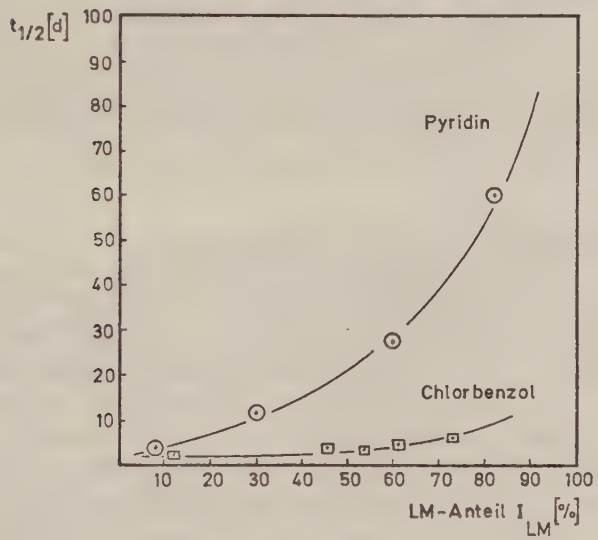


Abb.2 Halbwertszeiten $t_{1/2}$ der Thermolyse von 6a bei 100°C in Abhängigkeit von der Konzentration in Pyridin und Chlorbenzol

Während die $t_{1/2}$-Werte in Chlorbenzol nur einen schwachen Gang mit zunehmender Verdünnung zeigen, hemmt die schwache Base Pyridin die Zersetzung von 6a enorm, insbesondere mit abnehmender Konzentration. Wir werten dies als Hinweis auf eine relativ starke Koordination von Pyridin an das lewisacide Bor in 6a, die

*Die Halbwertzeiten $t_{1/2}$ sind nur in etwa ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeiten, da die Reaktion nicht nach streng 1. Ordnung verläuft.

eine Bildung von $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{x}}_2$ nahezu völlig verhindert*. Zudem ist die Aktivität des Pyridins als Brønstedbase zu gering, um durch Verschiebung des Deprotonierungsgleichgewichts (18b) (S.53) auf die Thermolyse von $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{a}}$ beschleunigend zu wirken.

Pyridin verschiebt offenbar nicht nur das vorgelagerte Gleichgewicht (18a) (S.53) nach links, sondern verhindert auch dimere Übergangszustände, die für die Folgereaktion (16b) (S.48) notwendig sind. Daher bleibt der Anteil an Ringaustauschprodukten in Pyridin gegenüber Chlorbenzol auch nach längerer Reaktionszeit deutlich zurück (Vers.[34d]).

2.2.1.2.4.2 Versuche zur Basenkatalyse

Größere Mengen 1,2-Dimethylhydrazin[18] und die ähnlich basischen Zersetzungsprodukte der Tetrazaborinanreihe $\underline{\underline{6}}'\underline{\underline{x}}$ (S.48) katalysieren offenbar die Thermolyse von $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{a}}$ bedeutend. Ob 1,2-Dimethylhydrazin dabei selbst irreversiblen Veränderungen unterliegt, ist ebensowenig geklärt wie die Frage, ob es als relativ schwache Base deprotonierend auf eine N-ständige Methylgruppe wirken kann. Um eventuell Reaktionsprodukte von deprotoniertem $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{x}}_2$ ($\underline{\underline{A}}$) bzw. eines Tetrazaborinananions $\underline{\underline{6}}'\underline{\underline{x}}^{\ominus}$ (S.53) abfangen zu können, wurden deshalb stärkere Basen bei Raumtemperatur angewendet.
Bei der Einwirkung von MeLi auf das Hexamethyltetrazadiborin $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{a}}$ konnte nur eine Addition der Base an das Boratom beobachtet werden (Vers.[38a]). Geht man einerseits zu sterisch anspruchsvolleren Basen und andererseits zu dem schwer in Monomere spaltbaren H-Derivat $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{f}}_2$ über, das wegen der blockierten Koordinationsstelle am Bor und dem Methylammoniumcharakter des tetravalenten Stickstoffs im Dimeren für eine Deprotonierung prädestiniert scheint, so ergeben sich keine überzeugenden Ergebnisse.

*Die vorzügliche Eignung von Pyridin als Base zur Adduktbildung mit lewisaciden Borderivaten ist bekannt[107], kann jedoch im Falle von $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{a}}$ nicht durch spektroskopischen Nachweis eines definierten Addukts untermauert werden. Ob die farblichen Veränderungen (blaßgelb nach orange) beim Abkühlen von $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{a}}$-Lösungen in Pyridin mit einer Wechselwirkung beider Moleküle zusammenhängen, ist ungewiß (Vers.[34e]).

Katalytische Mengen von Bu^{t}Li beschleunigen die Zersetzung von $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{f}}_2$ bis ca. 40°C in Lösung nicht wesentlich (Vers.[38b]). Der massive Einsatz von N-Lithio-2,2,6,6-tetramethylpiperidin* im Molverhältnis 2 : 1 bei Raumtemperatur hingegen führt offenbar zur Protonenabspaltung, wie aus der Rückgewinnung von 76% des eingesetzten Piperidins geschlossen werden kann**. In der Folge laufen jedoch Umlagerungen von $\underline{\underline{A}}$ (Schema VII, S.53) der selektiven NN-Spaltung und Weiterreaktion nach (18c - f) bei Raumtemperatur den Rang ab. Die Umsetzung mit Trimethylchlorsilan ergibt daher weder silyliertes $\underline{\underline{A}}$ noch silyliertes $\underline{\underline{6}}'\underline{\underline{x}}^{\ominus}$ (X = H) in merklichen Ausbeuten (Vers.[38c]).

2.2.1.2.4.3 Hydrazonadditionen an Tetrazadiborine

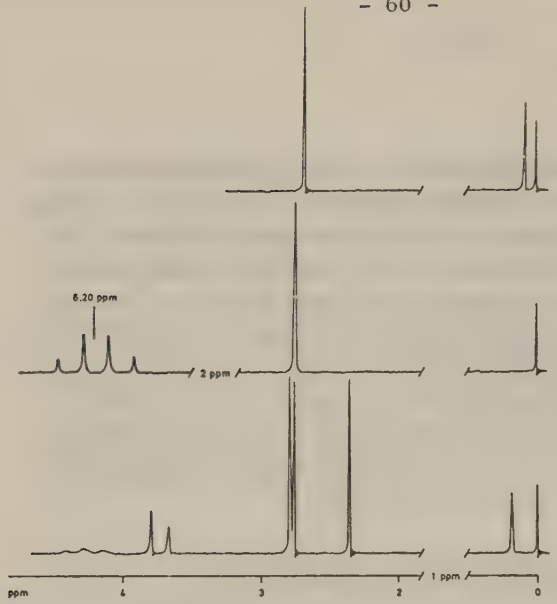
Der wichtige Schritt der Tetrazaborinanbildung während der Thermolyse von $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{a}}$ wird in der mechanistischen Hypothese des Schemas VII (S.53) durch die Addition eines Formaldehydmethylhydrazon-Teilchens an $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{a}}$ erklärt.
Um diese Teilreaktion zu prüfen, wurde in einem unabhängigen Experiment gaschromatographisch reines $H_2C{=}N{-}NHMe$[92] mit $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{a}}$ in Ether bei Raumtemperatur umgesetzt (Vers.[36]). Die schnelle Bildung von $\underline{\underline{6}}'\underline{\underline{a}}$ nach (19) (n. S.) entnimmt man den ^{1}H-NMR-spektroskopischen Veränderungen, wie sie in Abb.3 für gereinigte Produkte dargestellt sind.

Neben Verunreinigungen durch Dimerisation und Polymerisation des instabilen Hydrazons entstehen überraschenderweise auch geringe Mengen $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{m}}$ und $\underline{\underline{6}}'\underline{\underline{b}}$, deren Bildung bei der Thermolyse von $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{a}}$ durch die Austauschreaktion (20) interpretiert wird (s.S.61 und (16b))[18]. Sie erfordert jedoch höhere Temperaturen (Vers.[34f]) und kann für das Auftreten der Nebenprodukte bei der vorliegenden Reaktion nicht verantwortlich sein.

---

*Dieses sterisch überaus anspruchsvolle Lithiumamid wurde erfolgreich auch zur Deprotonierung von dreifach koordinierten Methylboranen eingesetzt[108].

**Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit Reaktionen an strukturell ähnlichen Bis-(trimethylamin)boroniumkationen, die sich durch NaH[109] und bei Umsatz mit Na/K-Legierung durch intermediär entstehendes CH_3^- [110] deprotonieren lassen.



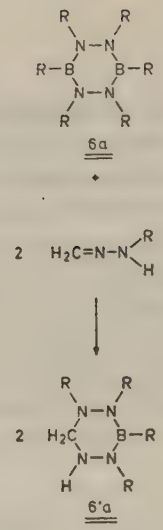
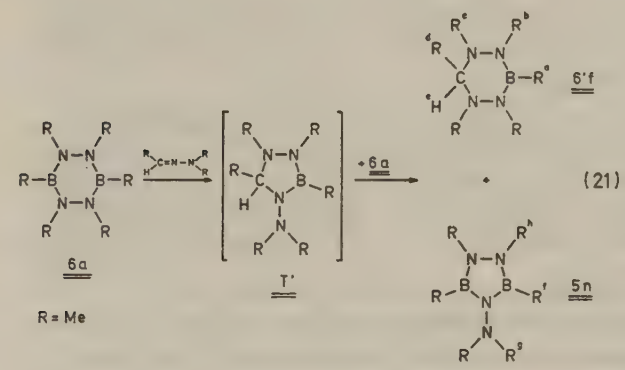


Abb.3
^{1}H-NMR-Spektren zur Bildung von 6'a aus 6a und $H_2CNNHMe$ nach (19) bei Raumtemperatur



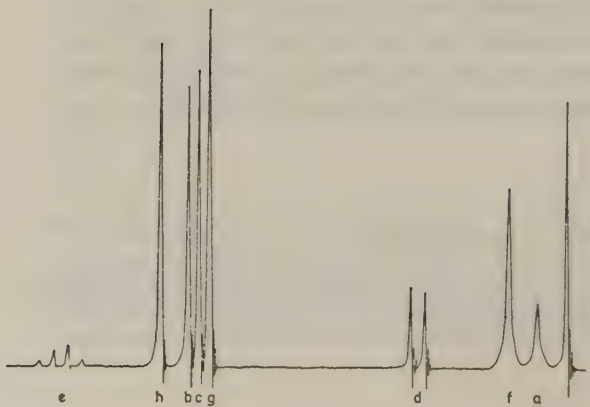
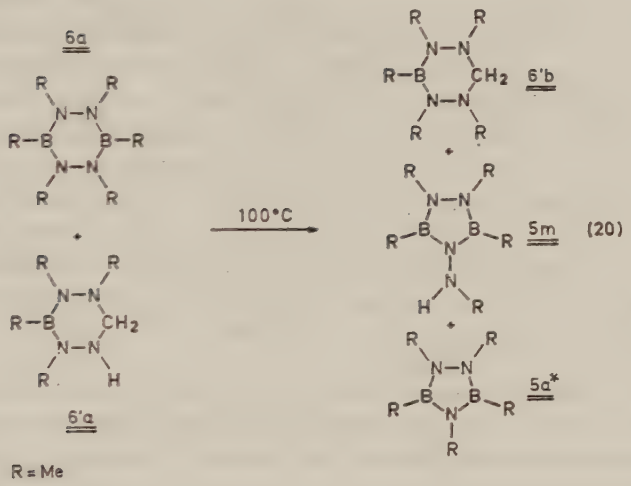


Abb.4
^{1}H-NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts von 6a mit $MeHCNNMe_2$ nach (21) bei 100°C



*5a entsteht nach Reaktionsgleichung (16) (s. S.48).

Ein anderer, zu 5m und 6'b führender Chemismus folgt aus der Umsetzung von 6a mit Dimethylhydrazonen. Blockiert man nämlich die Aminofunktion des Hydrazons durch eine zweite Methylgruppe, so ist eine 1,3-Addition an 6a zur 6'x-Struktur analog (19) wegen der geringen Wanderungsfreudigkeit der NMe-Gruppe nicht mehr möglich. Wenn überhaupt - sollte daher etwa Acetaldehyddimethylhydrazon an 6a nach (21) (S.60) in 1,2-Stellung zum Triazaborolidin T' addieren. Augenscheinlich ist der Fünfring jedoch unter den Reaktionsbedingungen in Gegenwart von 6a nicht stabil und tauscht zu äquimolaren Mengen von 5n und 6'f aus (Abb.4, Vers.[37]).

Ob 5m und 6'b auf ähnliche Weise bei der Thermolyse von 6a über eine konkurrierende 1,2-Addition des Formaldehydmethylhydrazons, zumindest teilweise entstehen, ist ungewiß. Die schnellere 1,3-Addition zu 6'a und anschließende Umlagerung nach (20) als Hauptreaktionsweg wird durch das überwiegende Auftreten von 6'a bei Thermolysen von 6a bei niedrigen Temperaturen bzw. kurzen Reaktionszeiten belegt.

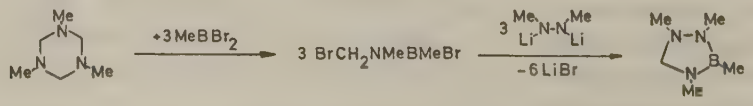
Die Umlagerung von Triazaborolidinen in Gegenwart von Tetrazadiborin hat vermutlich thermodynamische Gründe. Treibende Kraft ist wiederum die hohe Stabilität des Triazadiborolidin-6π-Systems, das sich unter Verbrauch des reaktiven Tetrazadiborins bildet. Auch die Tetrazaborinanstruktur bietet gegenüber dem Sechsring mit zwei Boratomen sowohl bezüglich der Absättigung der Elektronenlücke am Bor als auch der "lone pair"-Wechselwirkung in den Hydrazinbrücken elektronische Vorteile, wie aus ^{1}H- und ^{11}B-NMR-spektroskopischen Daten analoger Verbindungen, deren Darstellung in Abs. 2.2.1.3 beschrieben ist, geschlossen werden kann (Abs. 2.3.1).

Der interessanten theoretischen Frage, ob Triazaborolidine auch in Abwesenheit von Tetrazadiborinen Umlagerungen etwa zu 1,2,4,5-Hexahydrotetrazinen und Borazinen erleiden, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr nachgegangen werden*. Im Gegensatz zu Tetrazaborinanen sollte eine nicht planare Struktur im Fünfring die BN_2-π-Wechselwirkung behindern, während eine planare Struktur wegen des Fehlens eines zweiten lewisaciden Zentrums gegenüber dem Triazadiborolidin eine verstärkte antibindende Wechselwirkung der freien Hydrazinelektronenpaare zur Folge hätte. Die sich daraus ergebenden Konsequenzen für die Struktur und chemische Reaktivität von Triazaborolidinen wären auch im Vergleich zu den anderen Fünf- und Sechsringen von Bedeutung.

2.2.1.2.5 Kritische Anmerkungen

Obwohl die Substituenteneinflüsse, Lösungsmittelabhängigkeiten und die Synthese von Tetrazaborinanen $\underline{\underline{6}}$'$\underline{\underline{x}}$ durch Addition von Hydrazonen an $\underline{\underline{6}}$a die mechanistische Interpretation der thermischen Ringverengung von Tetrazadiborinen in Schema VII (S.53)

*Eine Synthese unter milden Bedingungen wäre etwa über Metallierungsreaktionen denkbar nach



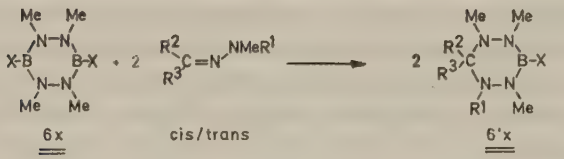
Bez. der Synthese bicyclisch stabilisierter Derivate siehe Zit.[133].

stützen, kann die Reaktion dennoch nicht als geklärt gelten. So weist das Auftreten von Azomethan bei der Thermolyse des 1,2,4,5-Tetramethyl-3,6-diphenyl-1,2,4,5-tetraza-3,6-diborins, also einem Derivat mit gegenüber $\underline{\underline{6a}}$ nur geringer substitutioneller Veränderung, bei 180°C[18] auf eine andere, möglicherweise radikalische Reaktionsweise hin. Auch die leichte Bildung von Pentamethyltriazadiborolidin $\underline{5a}$ bei der Darstellung von $\underline{\underline{6a}}$ bei relativ tiefen Temperaturen (RT,Vers.[1])[18] ist hinsichtlich der Produktverteilung nicht geklärt. Hier spielen offenbar katalytische Einflüsse eine entscheidende Rolle, wie sie ebenfalls bei der Thermolyse von "reinem" $\underline{\underline{6a}}$ beobachtbar sind. Deren systematische Untersuchung ist auch Voraussetzung für eine endgültige Wertung der kinetischen Experimente der vorliegenden Arbeit, die -bedingt durch die Meßmethode- zudem mit einem großen Fehler behaftet sein dürften. Die NMR-Spektroskopie zwingt zur Verwendung relativ hoher Konzentrationen und ist deshalb für genaue kinetische Messungen ungeeignet. Daher verstehen sich die erhaltenen Reaktionsparameter nur als grobe Näherung zur Trenderkennung; auf eine Zahlenangabe wurde verzichtet.

Weitere Untersuchungen zur mechanistischen Klärung der Tetrazadiborinthermolyse sind notwendig. Eine Gasphasenpyrolyse von $\underline{\underline{6a}}$ bei niedrigen Drucken, bei denen dimere und ionische Übergangszustände statistisch und energetisch nahezu unmöglich werden, könnte einem anderen Mechanismus mit Radikalbeteiligung (etwa in der Art von Reaktionsgleichung (17) (S.52)) folgen. Dies könnte sich in einer veränderten Produktpalette zu erkennen geben.
Kreuzungsversuchen zum Nachweis der dimeren Zwischenstufe mangelt es wegen der Labilität der Ausgangs- und Endprodukte gegenüber Austauschreaktionen von dipolaren Ringteilen an Aussagekraft (Abs. 2.2.1.1 und 2.2.2.2). Auch dem Abfangen von Formaldehydmethylhydrazon dürfte wegen der zu befürchtenden Reaktion des Abfängers mit dem Tetrazadiborin kein Erfolg beschieden sein.

2.2.1.3 Reaktion mit Heterodoppelbindungen

Die Reaktionen von 6a mit zwei Mol Formaldehydmonomethylhydrazon oder Acetaldehyddimethylhydrazon mit anschließender Umlagerung (Abs. 2.2.1.2.4.3, Vers.[36] und [37]) sind Spezialfälle der ausgiebig untersuchten Addition von Systemen mit Heteromehrfachbindungen an Tetrazadiborine[18,57]. Die 1,3-Dipolhälfte des Tetrazadiborins addiert dabei in 1,2-Stellung an CO-, CS- und CN-Doppel- und CC-[113] und CN-Dreifachbindungen unter Bildung von stabilen 6π-Fünfringsystemen. Monomethylhydrazone (R^1 = H) reagieren demgegenüber -wie erwähnt- unter 1,2-Protonenverschiebung zum Tetrazaborinansystem 6'x nach Reaktionsgleichung (21a). Da 6'a, 6'b, 6'c und 6'f



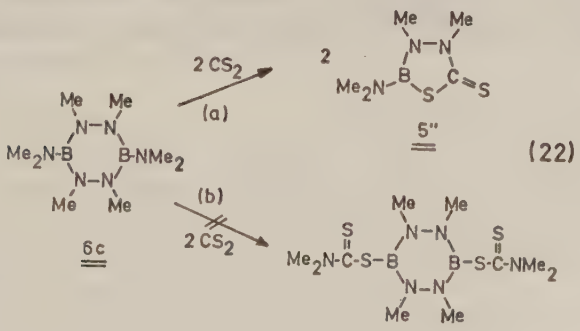
(21a)

aus Thermolysereaktionen bzw. präparativen Ansätzen meist nur in unreiner Form und in geringen Mengen zugänglich sind, wurden zur besseren Charakterisierung zwei weitere Vertreter der Tetrazaborinane (6'd: R^1, R^2 = H; R^3, X = Me und 6'e: R^1 = H; R^2,R^3, X = Me) ausgehend von Acetaldehyd- und Acetonmethylhydrazon nach (21a) dargestellt[112].

Mit zunehmender Alkylsubstitution am Hydrazonkohlenstoff läßt sich dabei ein Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber 6a (X = Me) beobachten (Vers.[36], [39] und [40]), der die steigende sterische Beanspruchung und die schwindende Lewisacidität des Kohlenstoffzentrums gleichermaßen demonstriert. Einen ähnlich hemmenden Effekt hat auch Silylsubstitution in $H_2C{=}N{-}N(SiMe_3)_2$[114], die aus sterischen Gründen und wegen der Erniedrigung der Basizität des Aminostickstoffs eine Reaktion

mit 6a unmöglich macht[91]. Im Gegensatz zur Umsetzung mit $MeHC{=}N{-}NMe_2$ (Vers.[37a]) findet man nur Zersetzungsprodukte der Ausgangsverbindungen. Eine stereochemische Selektivität ist bei der Addition des cis/trans-Gemisches von Acetaldehydmonomethylhydrazon an 6a ^{1}H-NMR-spektroskopisch nicht feststellbar. Beide Isomere reagieren in 1. Näherung gleich schnell (Vers.[39]). Auf Struktur und Stereochemie der Endprodukte wird in Abs. 2.3.1.3 näher eingegangen.

Für die Thermolyse von funktionell substituierten Tetrazadiborinen, die keine Isolierung von NH-Tetrazaborinanen erlaubt (Abs. 2.2.1.2.2.1) ist von Bedeutung, daß auch die Umsetzung von Acetaldehydmethylhydrazon mit dem Mercaptoderivat 6b keine niedermolekularen destillierbaren Produkte liefert[112]. Unvollständige Methylmercaptanentwicklung zeigt Nebenreaktionen der früher beschriebenen Art an (16c, S.48; (1a), S.6).
Uneinheitliche Produkte sind grundsätzlich auch bei der Addition von Schwefelkohlenstoff an das B,B'-Bis(dimethyl)-amino)tetrazadiborin 6c zu erwarten. In Konkurrenz zu der vom Hexamethylderivat 6a bekannten[18] Thiadiazaborolidinthion-Bildung nach (22a) kann eine CS_2-Einschiebungsreaktion in die exocyclische BN-Bindung nach (22b) treten[115].



(22)

NMR- und Massenspektren belegen zweifelsfrei die Fünfringstruktur $\underline{\underline{5}}''$, die über 90% der Reaktionsprodukte ausmacht, während es für das Auftreten des Einschiebungsprodukts keine spektroskopischen Hinweise gibt (Vers.[41a]). Gegenüber CS_2 zeigt sich damit besonders deutlich die hohe Reaktionsbereitschaft der endocyclischen BN-Bindungen in Tetrazadiborinen, die nur im Zusammenhang mit einer verbesserten elektronischen Struktur im gebildeten 6π-Elektronensystem $\underline{\underline{5}}''$ gesehen werden kann. Da der Thiocarbonylkohlenstoff durch starke π-Wechselwirkung im Ring anscheinend gut abgesättigt ist, reagiert $\underline{\underline{5}}''$ auch leicht mit Methyljodid zum Isothiuroniumsalz (Vers.[41a]).

Die geringe Schwächung der Stickstoffbasizität im Dichlortetrazadiborin $\underline{\underline{6h}}$ reicht offenbar aus, um eine gegenüber der Dimerisation zu $\underline{\underline{6h}}_2$ genügend schnelle Reaktion mit CS_2 bei Raumtemperatur zu verhindern. Eine höhere Reaktionstemperatur ist wegen der Thermolabilität von $\underline{\underline{6h}}$ nicht angebracht.

Wie gezeigt, sind für das chemische Verhalten von Tetrazadiborinen Reaktionen, die die Ringstruktur verändern, typisch. Diese Sechsringe eignen sich daher ausgezeichnet als Ausgangsprodukte zum Aufbau neuer Heterocyclen[57]. Im Gegensatz dazu unterliegen Triazadiborolidine mit Heteromehrfachbindungssystemen unter ähnlichen Bedingungen keinen Veränderungen (Vers.[37b])*. Reaktionen des Fünfringheterocyclus vollziehen sich im allgemeinen unter Erhalt des thermodynamisch günstigen 6π-Systems, wie in den nächsten Abschnitten an einigen Beispielen dargelegt werden soll.

*Bei höheren Reaktionstemperaturen stets als Thermolyseprodukt von $\underline{\underline{6a}}$ auftretendes $\underline{\underline{5a}}$ bleibt bei Umsatz mit Hydrazonen und anderen Reaktionspartnern[57] unverändert und muß destillativ abgetrennt werden.

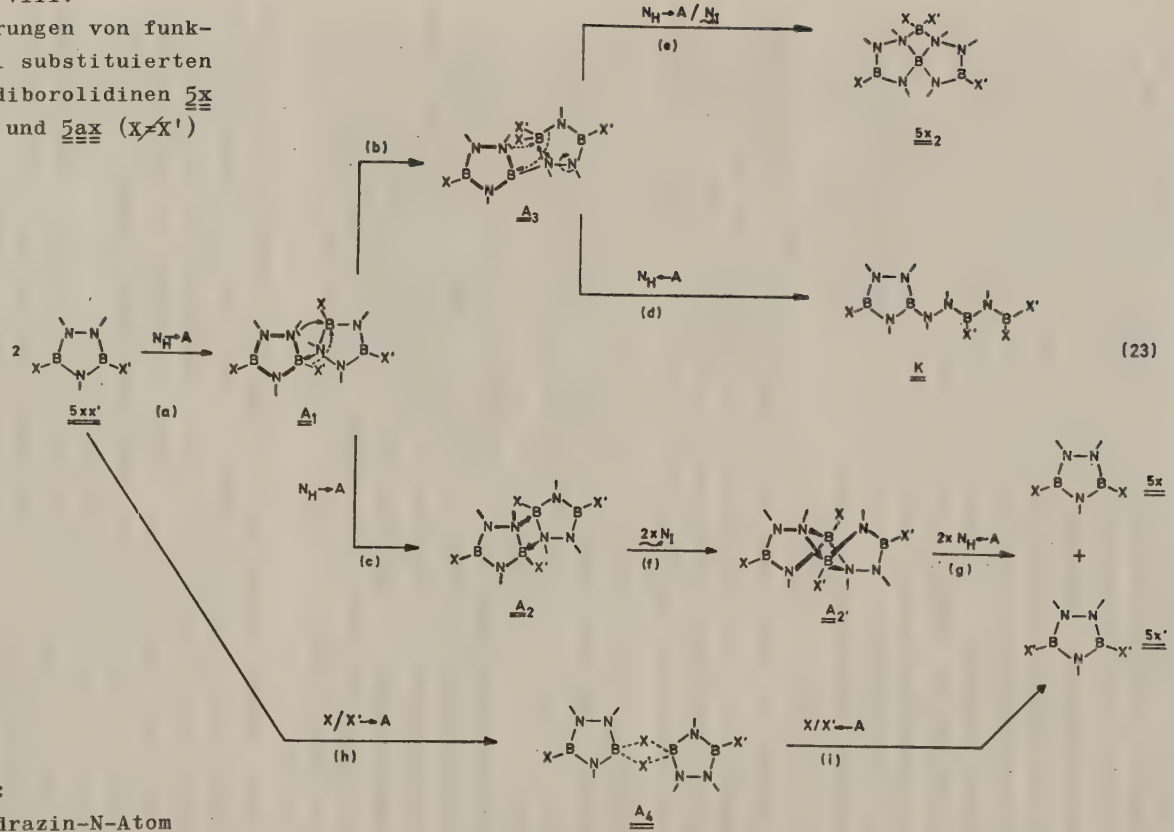
2.2.2 Triazadiborolidine

Die von N-substituierten Derivaten bekannte thermodynamische Stabilität[18] der Triazadiborolidinstruktur ist auch für die Reaktionsweisen der B-funktionellen Verbindungen von entscheidender Bedeutung. Substitutionen verlaufen daher zum größten Teil eindeutig und unter Erhalt der Fünfringstruktur (Abs. 2.1.3) und eine Thermolyse des 6π-Elektronensystems $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{x}}$ unter NN-Spaltung, ähnlich der Reaktion von Tetrazadiborinen, ist auch für X ≠ Alkyl im vergleichbaren Temperaturbereich unbekannt. Ebenso sind die für Tetrazadiborine typischen strukturverändernden Reaktionen mit Mehrfachbindungssystemen für Triazadiborolidine unter normalen Bedingungen unmöglich.

Der Schluß, daß sich chemische Veränderungen an Triazadiborolidinen nur in der Peripherie des BN-Heterocyclus abspielen können, wäre jedoch verfrüht, denn geeignete Substituenten X lassen in manchen Reaktionen die "kinetische Labilität" des Rings erkennen.

Den behandelten Beispielen sei in Schema VIII (S.68) eine Zusammenfassung der Reaktionsmöglichkeiten vorangestellt, die in erster Näherung deren mechanistische Verwandtschaft zum Ausdruck bringt.
Nach einem primären Angriff eines Hydrazinstickstoffs auf das Boratom eines zweiten Ringes ((23a), $\underline{\underline{A}}_1$) kann z.B. ein Substituent X' zum unweit entfernten, dem tetravalenten N-Atom benachbarten Boratom nach (b) wandern. Soll die Bildung einer ≥BXX'-Einheit in $\underline{\underline{A}}_3$ in der Folge zu stabilen Endprodukten führen, so müssen die Substituenten X bzw. X' offenbar gewissen Anforderungen genügen:
(i) Eine Stabilisierung des tetravalenten Bindungszustandes wird erreicht, wenn die Substituenten X und X' in $\underline{\underline{A}}_3$ in hohem Maße die Adduktbildung fördern. In Übereinstimmung mit der Literatur[2,4,7c,90] gilt dies für X = X' = F, Fluor ist bisher der einzige Substituent, der das Entstehen eines neuartigen "anomalen" Dimeren $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{x}}_2$ nach (e) ermöglicht (Abs. 2.2.2.3).
(ii) Eine trivalente -NMe-BXX'-Einheit kann aus $\underline{\underline{A}}_3$ unter Öffnung eines Triazadiborolidinringes nach (23d) nur dann entstehen, wenn ihre Lewisacidität die der gebildeten BN_3-Einheit in $\underline{\underline{K}}$ nicht

Schema VIII:
Umlagerungen von funktionell substituierten Triazadiborolidinen 5x (X=X') und 5ax (X≠X')



(23)

Symbole:
N_H = Hydrazin-N-Atom
N_I = Imino-N-Atom
→ A = Adduktbdg., ← A = Adduktlsg., ⇝ = Wanderung (bei Reaktionsverzweigungen beziehen sich gestrichelt angedeutete elektronische Veränderungen auf nach oben führende, durchgezogene auf nach unten führende Reaktionspfeile (b), (c), (d) oder (e))

merklich übersteigt*. Das ist nur für die Substituenten X = X' = OMe und NMe_2 der Fall und führt unter den in Abs. 2.2.2.1 genannten Bedingungen über $\underline{\underline{K}}$ zur Polymerenbildung unter $B(OMe)_3$- bzw. $B(NMe_2)_3$-Abspaltung.

Für die Entstehung der Endprodukte ist es dabei unerheblich, ob -wie in (23) formuliert- ein Ringstickstoffatom den Primärangriff auf das nächste Triazadiborolidinmolekül führt (wahrscheinlich im Falle X = X' = F) oder ob in zeitlicher Umkehr der Substituent das Boratom eines weiteren Fünfrings mit anschließender Gruppenübertragung im ersten Schritt angreift (vermutlich im Falle X = X' = OMe, NMe_2).

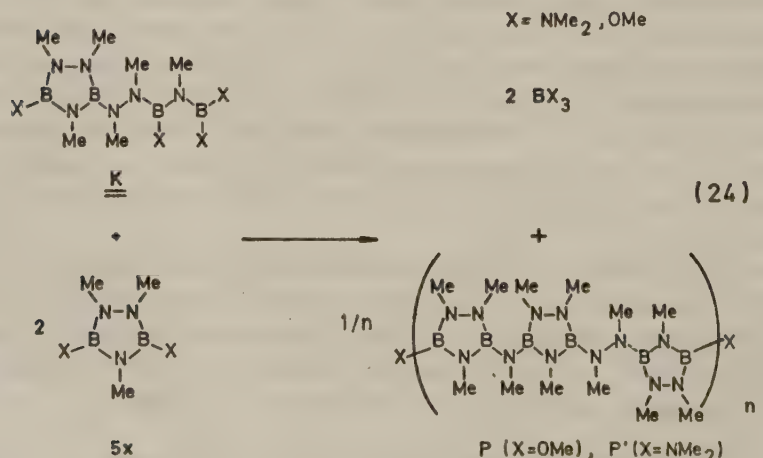
Ist $\underline{\underline{5}}xx'$ durch elektronegative, zur π-Rückbindung wenig befähigte Substituenten ausreichend lewisacid, kann aber aus sterischen Gründen oder geringer Wanderungstendenz von X bzw. X' ein stabiles Dimeres $\underline{\underline{5}}x_2$ nicht gebildet werden (X;X' = Me; Cl,Br), so scheint nach (23c) eine weitere Koordination zu $\underline{\underline{A}}_2$ möglich. Unter geringen stereochemischen Veränderungen wird aus dieser Zwischenstufe über $\underline{\underline{A}}_2$, nach (23f,g) der Substituentenaustausch von asymmetrisch substituierten Triazadiborolidinen $\underline{\underline{5}}ax$ bei niedrigen Temperaturen erklärlich (Abs. 2.2.2.2)[66].

Eine schnellere Konkurrenzreaktion nach (23h,i) erwächst dieser Gleichgewichtseinstellung unter Ringgerüstbeteiligung mit Sicherheit dann, wenn beide Substituenten am Bor durch nichtbindende Elektronenpaare mobil sind (X = X' ≠ Me, H) und dadurch den Übergangszustand $\underline{\underline{A}}_4$ energetisch erniedrigen. Welche mechanistische Interpretation die Verhältnisse beim Substituentenaustausch unter Beteiligung von Methylgruppen richtig wiedergibt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht entschieden werden (s.Abs. 2.2.2.2 und Fußn.S.74).
Die Darstellung der Übergangszustände und Zwischenstufen in Schema VIII versteht sich als eine der mechanistischen Möglichkeiten, die insbesondere bezüglich der Stereochemie keinen Anspruch auf Gültigkeit erhebt. Die Reaktionen (23) interpretieren jedoch sinnvoll die im folgenden geschilderten experimentellen Befunde.

*Eine stark lewisacide -NMe-BXX'-Gruppe -etwa mit X = X' = SMe, Cl, Br- müßte unweigerlich zur Rückreaktion nach (23d,b,a) führen (s. Vers.[42b]).

2.2.2.1 Thermische Stabilitäten - Polymerisationsneigung

Im Gegensatz zu den entsprechenden Borazinderivaten[2,59,61] spalten das B,B'-Dimethoxy-, 5d und das B,B'-Bis(dimethylamino)-triazadiborolidin, 5c Borsäuretrimethylester bzw. Tris(dimethylamino)boran ab und gehen dabei in polymere Hydrazinoaminoborane ungeklärter Struktur über. Während $B(OMe)_3$ schon unterhalb Raumtemperatur nach kurzer Zeit in destillierten Proben von 5d im Gleichgewicht spektroskopisch nachweisbar ist, bedarf die Bildung von $B(NMe_2)_3$ beim Dimethylaminoderivat der gleichgewichtsverschiebenden Bedingungen der Vakuumdestillation (Vers. [12], [14]). Dabei werden bei erhöhter Temperatur selbst kleinste Mengen des im Gleichgewicht stehenden Tris(dimethylamino)borans als leichtestflüchtige Komponente aus dem Reaktionssystem entfernt. Der Umfang der Polymerenbildung wächst folglich mit der Höhe der Badtemperatur (schnellere Gleichgewichtseinstellung) und der Dauer der Destillation. Nichtflüchtige Rückstände der Destillation von 5d sind laut ^{1}H-NMR-Spektrum nahezu frei von Methoxygruppen. Obwohl deren analytisch gefundenes C : H : N : B-Verhältnis von 3 : 9 : 3 : 1 (Vers.[14]) nur vage mit dem theoretischen für P übereinstimmt (3:9:3:2, für n → ∞), wird in



Fortsetzung von (23a,b,d) aus K (X = X') nach (24) gebildetes P mit großem n als mögliche Struktureinheit der farblosen, zähen Harze vorgeschlagen.

Für Polymere P' aus dem Dimethylaminoderivat 5c ist n oft klein, wie die Ergebnisse von Vers.[42b] (s.Fußnote, S.172) zeigen.

P bzw. P' erscheinen mit der Einschränkung nicht notwendigerweise alternierend hydrazino- bzw. iminoverknüpfter Triazadiborolidineinheiten sinnvoll, da in dieser Struktur die größtmögliche Anzahl der thermodynamisch günstigen Fünfringe erhalten bleibt. Daß derlei Strukturen stabil sind, zeigt sich an der Hitzebeständigkeit des hydrazinverbrückten Triazadiborolidinderivats 5ak, das als "Baustein" der Polymeren aufzufassen ist (Vers.[17]).

Hinweis, jedoch kein Beweis, für die Struktur von P bzw. P' ist auch, daß sich unabhängig von der Herkunft des Polymeren mit überschüssigem $B(NMe_2)_3$ 5c und mit $B(SMe)_3$ 5b in guten Ausbeuten zurückgewinnen läßt (Vers.[42a], [42b]). NMR-spektroskopische Belege für das Auftreten von Borazinen 1c und 1b bei diesen Umsetzungen fehlen völlig. Daher ist es unwahrscheinlich, daß es sich bei den zähen Ölen um hydrazinverbrückte oder -vernetzte Borazineinheiten handelt.

Schließlich soll nicht unerwähnt bleiben, daß auch die Tetrazadiborine 6c und 6d dieselbe Kondensationsneigung bei der Vakuumdestillation zeigen. Erheblich stabiler unter ähnlichen Bedingungen sind lediglich die unsymmetrischen Triazadiborolidine 5ac, 5ad und 5ae (s.S.32).

2.2.2.2 Symmetrisierung monofunktionell substituierter Derivate 5ax

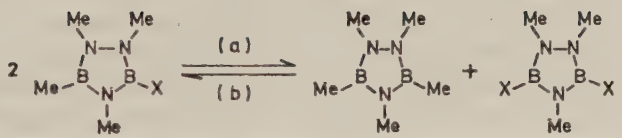
Beispiele, in denen unterschiedlich funktionell substituierte, offenkettige oder cyclische Borane sich mit ihren gemischten Vertretern ins Gleichgewicht setzen und umgekehrt, sind Legion[2,4,7b,117]. Doppelte Umsetzungen dieser Art dienen auch in der vorliegenden Arbeit zur Synthese der Halogenderivate von 5 und 6. Voraussetzung ist ein beträchtlicher Unterschied in der Lewisacidität der Reaktanden (Abs. 2.1.3.2). Allerdings sind Austausch-

reaktionen auch Quellen für unerwünschte Nebenreaktionen, von denen Triazadiborolidine und Tetrazadiborine nicht verschont bleiben (Abs. 2.1.3.1 und 2.2.2.1). Auch zwei 5x- bzw. 6x-Derivate equilibrieren bei Raumtemperatur schnell zu den entsprechenden B,B'-gemischtsubstituierten Verbindungen (Übergangszustand $\underline{\underline{A}}_4$, Schema VIII, S.68), wenn keine Methylgruppen an den Austauschvorgängen beteiligt sind (Vers.[43a-e], [45]).

Letztere verhindern normalerweise derartige Reaktionen bei Raumtemperatur wegen der geringen anionischen Wanderungsneigung von Alkylresten[7b,21c,36c,60,118,119,120]. Das gilt insbesondere für schwachsaure Borstickstoffverbindungen, deren Lewisaciditäten sich nur differentiell unterscheiden. So benötigt der Cl/Me-Substituentenaustausch der beiden Borazinderivate 1a und 1h, der über einen $\underline{\underline{A}}_4$-ähnlichen Übergangszustand verlaufen soll, eine Reaktionstemperatur von 250°C[60a]. Unter diesen Voraussetzungen überrascht das Verhalten des unsymmetrisch substituierten Triazadiborolidins 5ai (X = Br), das zwar nach Vers.[23] rein entsteht, aber nach der chemischen Aufarbeitung der Reaktionslösung der schnellen Symmetrisierung in Substanz nach (25a) bei Raumtemperatur unterliegt[66]. Das Gleiche gilt für das Chlorderivat 5ah, während die NMe_2-, SMe- und H-Verbindungen keine Symmetrisierung erleiden (s. Tab.3 zu (25a,b)). Die Untersuchung der Rückreaktion (25b) (Tab.3) belegt eindeutig, daß es sich dabei um eine kinetische Reaktionshemmung und nicht etwa um eine andere Gleichgewichtslage als in den Fällen $5ag_2$, 5ah und 5ai handelt. Diese weicht im ^{1}H-NMR-spektroskopisch analysierbaren Beispiel des Br-Derivats 5ai nur unwesentlich von der statistischen Verteilung (K = 1) zugunsten des gemischten Derivates ab und ist in Chlorbenzol bis 100°C temperaturunabhängig. Naturgemäß läßt sich das Gleichgewicht (25) durch Zugabe von 5a im Überschuß bis zum nahezu vollständigen Verbrauch von 5i nach links verschieben.

Die geringe Aktivierungsenergie für den Austausch der halogenierten Derivate und die Inaktivität der H/Me-Verbindung* 5af in

*BH-Funktionen sind normalerweise äußerst wirksame Katalysatoren für Austauschvorgänge über Vierzentrenübergangszustände wie $\underline{\underline{A}}_4$ (S.68), dank ihrer großen Neigung >B-H-B<-Brücken zu bilden[7b,21c,117].



(25)

Tab.3 Reaktionsbedingungen zur Gleichgewichtseinstellung nach (25a) und (25b) in Abhängigkeit des Substituenten X

X	x	Gleichgewicht erreicht bei (25a)[66] in t[a] [d]	bei/bis T[°C]	LM	K	(25b) in t[a] [d]	bei/bis T[°C]	LM	K
NMe_2	c	ø	20	$-/CH_2Cl_2$	-	-[b]	-	-	-
SMe	b	ø	100	PhCl	-	ø[c]	140	-	-
H	f	ø[d]	20	$-/Et_2O$	-	ø	20	$-/Et_2O$	-
F[e]	g	1	70-80	PhCl	f)	1	70-90	PhCl	f)
Cl	h	~1	20	-	f)	-[b]	-	-	-
Br	i	~1	20	$-/CH_2Cl_2$	~1	~1	20	$-/CH_2Cl_2$	~1

a) ø = keine Reaktion b) nicht geprüft c) keine Katalyse durch MeSH d) zur Katalyse von $LiAl(SMe)_4 \cdot 2OEt_2$ s.Vers.[26] e) wegen anderer struktureller Voraussetzungen sind die Ergebnisse für $\underline{2}\underline{a}g_2$ und $\underline{5}\underline{g}_2$ nicht streng vergleichbar (s.Abs. 2.2.2.3) f) nicht bestimmbar wegen Signalüberlappung im ^{1}H-NMR

(25a) lassen die Beteiligung eines von (23h,i) abweichenden Reaktionsweges nach (23a,c,f) über die beiden dimeren Zwischenstufen $\underline{\underline{A}}_2$ und $\underline{\underline{A}}_2'$ (S.68) vermuten. In Übereinstimmung mit den Verhältnissen beim Austausch der Tetrazadiborine $\underline{\underline{6h}}$ und $\underline{\underline{6i}}$ mit $\underline{\underline{6a}}$ (Abs. 2.2.1.1) soll danach an die Stelle des Substituentenaustausches über $\underline{\underline{A}}_4$ (S.68), ein Platzwechsel der Borylgruppen ≥BX und ≥BMe ohne Bruch der BC- bzw. BX-Bindung treten. Voraussetzung ist in beiden Fällen eine ausreichende Lewisacidität der ≥BX-Funktion (Tab.3, Vers.[31a], [31b], [45]), die die Bildung dimerer Spezies $\underline{\underline{A}}_2$ (S.68) erleichtert. Während im Falle der Triazadiborolidin-Fünfringe lediglich die "anomale" Dimerisierung der Fluorderivate (Abs. 2.2.2.3) von der Bereitschaft zur BN-Adduktbildung zeugt, ist am 2,5-Dijod-3,4-diäthyl-1-thia-2,5-diborolen ein $\underline{\underline{A}}_2$-ähnliches Dimeres durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen[121] und darf als ein weiterer Beleg für die leichte Bildung solcher unsymmetrischer Assoziate gelten.

Vorsicht ist bei der mechanistischen Interpretation dennoch geboten! So läßt sich Dibromtriazadiborolidin $\underline{\underline{5i}}$ mit überschüssigem BMe_3 nach Vers.[46] bei Raumtemperatur alkylieren und beweist somit eindringlich die Möglichkeit von BC-Spaltungen auch bei milden Bedingungen*. Die gänzlich verschiedenen Voraussetzungen bei der Einwirkung von BMe_3 auf $\underline{\underline{5i}}$ gegenüber dem Gleichgewicht (25) zeigt jedoch das Ausbleiben der Alkylierung mit dem deutlich geringer lewisaciden Dimethylaminodimethylboran (Vers.[22a], [23]).

Eine endgültige Unterscheidung zwischen den Mechanismen (23a,c,f) und (23h,i) kann nur die Verwendung isotopenmarkierter Derivate (z.B. ^{10}B) im Verein mit massenspektroskopischen Untersuchungen erbringen**.

---

*Die bevorzugten kleinen Valenzwinkel im Fünfring scheinen an $\underline{\underline{5i}}$ eine Reaktion über einen Vierzentrenmechanismus zu fördern, während etwa das Chlorborazin $\underline{\underline{1b}}$ mit BMe_3 nicht reagiert[36c]. Nicht auszuschließen ist jedoch eine primäre Addition von BMe_3 an Ringstickstoffatomen und anschließender Me/Br-Austausch. Diese führt bei der analogen Reaktion von $\underline{\underline{6h}}$ vermutlich zur Ringöffnung (Vers.[46b]).

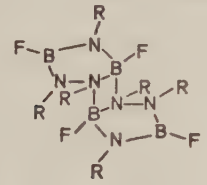
**Deren Durchführung überstieg den Rahmen der vorliegenden Arbeit und ist zur Untersuchung analoger Vorgänge beim Trithiadiborolan-Fünfring durch T.TAEGER geplant[49a].

2.2.2.3 "Anomale" Dimerisation der Fluorderivate

Borstickstoffverbindungen unterliegen aufgrund ihrer biphilen Eigenschaften und der großen Polarität der BN-Bindung der Dimerisation, Trimerisation und Polymerisation. Cyclobutan- und Cyclohexan-analoge Strukturen mit alternierenden B- und N-Atomen sind neben weniger häufigen polymeren Ketten besonders für Monoaminoborane $[R_2NBX_2]_n$ in Abhängigkeit vom Substituenten R und X üblich[2,4,7c]. Zu dieser Reihe gesellt sich die Möglichkeit zur Ausbildung polycyclischer Käfigverbindungen, die bislang lediglich von den Tetrazadiborin-Dimeren bekannt sind (Abs. 2.2.1.1)[15].

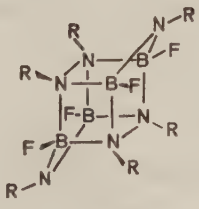
Auch das Difluortriazadiborolidin $\underline{\underline{5g}}$ entsteht nach Vers.[24a] oder [24b] in farblosen Kristallen, die sich in Chloroform mit etwa dem doppelten Formelgewicht* lösen und laut PE- und Massenspektrum als Dimeres in die Gasphase übergehen (Abs. 2.3.2.2 und 2.3.3.2).

Legt man die bekannten Bauprinzipien für oligomere Aminoborane zugrunde, die ausnahmslos die ursprüngliche Struktur des Monomeren erkennen lassen, so sollte man etwa eine unsymmetrische Koordination nach $\underline{\underline{A}}_2$ (X = X' = F) (S.68) oder eine symmetrische Käfigstruktur $\underline{\underline{5g}}_2$, erwarten**.



$\underline{\underline{A}}_2$

R = Me



$\underline{\underline{5g}}_2$'

---

*Die osmometrisch bestimmten Molmassen sind wegen Schwerlöslichkeit etwas zu hoch (Vers.[24]).

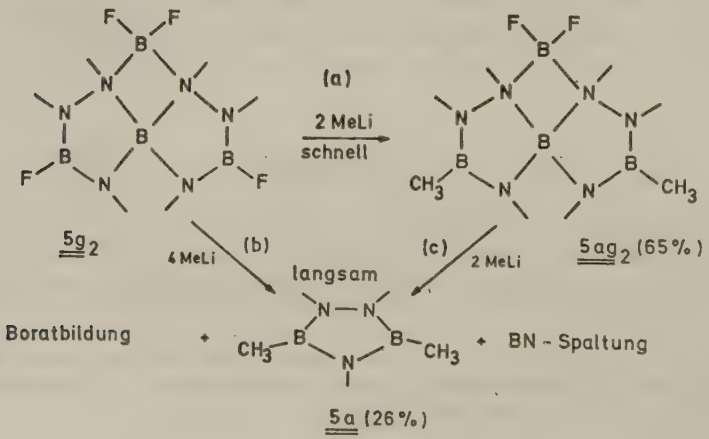
**Eine $\underline{\underline{A}}_2$-analoge Struktur ist für einen Thiadiborolen-Fünfring nachgewiesen (S.74)[121]. Die Käfigstruktur $\underline{\underline{5g}}_2$, wurde für das dimere 2,3,4,5-Tetramethyl-1-oxa-3,4-diaza-2,5-diborolidin vorgeschlagen[18].

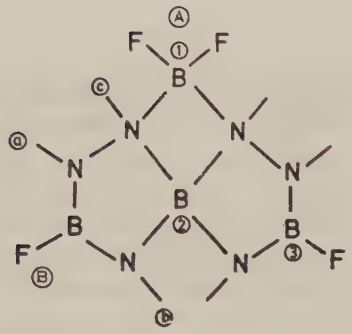
Die $\underline{\underline{A}}_2$-Struktur wäre im Gegensatz zu $\underline{\underline{5g}}_2$, mit dem ^1H- und ^{19}F-NMR-Spektrum des Difluortriazadiborolidin-Dimeren $\underline{\underline{5g}}_2$ im Einklang (Abb.5, s. S.77) kann aber das Auftreten von drei Signalen im ^{11}B-NMR-Spektrum nicht erklären. Insbesondere das charakteristische Triplett bei hohem Feld, das sich selbst bei tiefen Temperaturen (bis -40°C) durch ungeheuere Schärfe auszeichnet und wegen starker Übersättigung zunächst zu Fehlinterpretationen im Sinne von $\underline{\underline{A}}_2$ führte, kann nur mit einer BF_2-Gruppe in hochsymmetrischer Umgebung in Übereinstimmung gebracht werden. Folglich muß nach (23a,b,e) (S.68) eine F-Wanderung und konsequenterweise der Platzwechsel eines Ringstickstoffatoms zum "anomalen" Dimeren $\underline{\underline{5g}}_2$ führen, in dem die Baueinheit des Monomeren nur noch vage zu erkennen ist.

Die NMR-Spektren lassen sich auf der Basis der in Abs. 2.3.1 für Triazadiborolidine dargelegten Eigenheiten nach Abb.5 zuordnen und schließen darüberhinaus das Auftreten eines Monomeren $\underline{\underline{5g}}$ im Gleichgewicht bis 140°C aus.

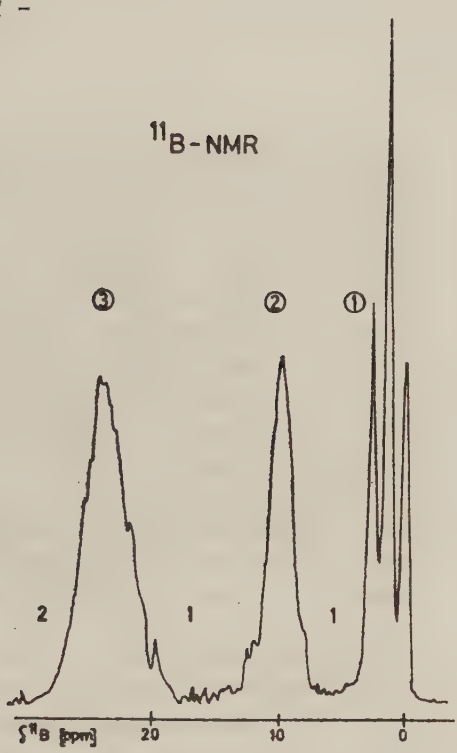
Als chemisches Indiz gilt die schnelle Methylierung von $\underline{\underline{5g}}_2$ mit zwei Molen MeLi, die nach (26a) das spektroskopisch und damit strukturell verwandte Derivat $\underline{\underline{5ag}}_2$ in hervorragender Ausbeute erbringt (Vers.[47a]). Demgegenüber liefert ein Überschuß von MeLi nach (26b) oder (c) nur langsam und unvollständig $\underline{\underline{5a}}$ (Vers.[47c]).

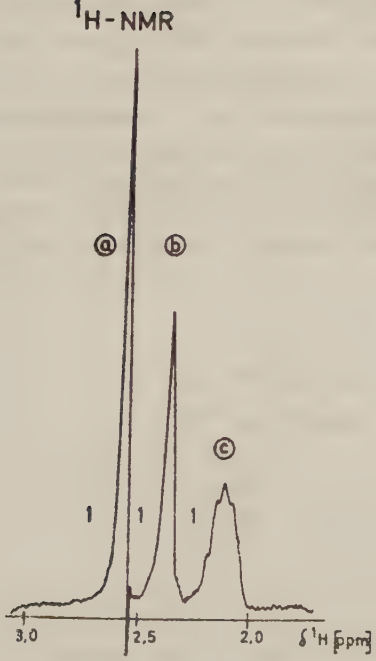
(26)





$\underline{\underline{5g}}_2$





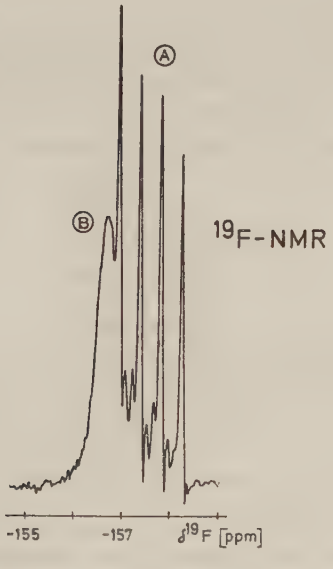
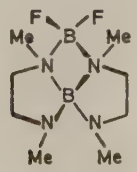


Abb.5 NMR-Spektren von dimerem Difluortriazadiborolidin, $\underline{\underline{5g}}_2$ und deren Signalzuordnung

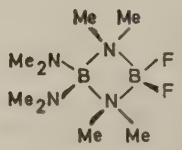
Während die F-Atome am dreifachkoordinierten Boratom durch die metallorganische Base -wie erwartet- leicht substituiert werden, sind die tetravalenten Boratome gegen einen schnellen Angriff bei Raumtemperatur wegen der fehlenden Koordinationslücke gefeit. Auch thermisch erweist sich die Struktur $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{g}}_2$ als recht stabil und ist bei leicht erhöhten Temperaturen nur durch Zugabe von Pyridin zu Produkten ungeklärter Zusammensetzung abzubauen (Vers. [48a,b]). Indessen setzt sich $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{a}}\underline{\underline{g}}_2$ in Lösung bei Raumtemperatur sehr langsam, bei 70 - 80°C schnell mit den symmetrischen Produkten ins Gleichgewicht (S.73, Tab.3, Vers.[47a]) und bietet damit einen Hinweis auf die Rückreaktion zum Monomeren. Dieses unterliegt wahrscheinlich einem Substituentenaustausch nach (25a) (S.73), der auch die Unzugänglichkeit von reinem $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{a}}\underline{\underline{g}}_2$ bei der direkten Fluorierung von $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{a}}\underline{\underline{b}}$ erklärt (Vers.[47b])[66] *.

Einen endgültigen Beweis erfuhr die Struktur $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{g}}_2$ im festen Zustand durch die jüngst von H.FUSSTETTER[82,122] durchgeführte Einkristallröntgenstrukturanalyse, deren Ergebnis Abb.6 darstellt.

Die tricyclische Dimerenstruktur mit spirocyclischer BN_4- und N_2BF_2-Einheit ist nicht auf die Fluorderivate der Triazadiborolidine beschränkt, wie spektroskopische Untersuchungen am neuen 2-Fluor-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2-borolidin[82] $\underline{\underline{A}}_5$ zeigten. Beachtung erfordert dabei die mögliche Äquivalenz aller Stickstoffatome am zentralen BN_4-Tetraeder, die durch Fluktuation der BF_2-Gruppe



$\underline{\underline{A}}_5$



$\underline{\underline{A}}_6$

*Bei der Fluorierung entstehendes monomeres $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{a}}\underline{\underline{g}}$ kann nach (23) (S.68) je nach Art des Primäraddukts $\underline{\underline{A}}_1$ unter Bildung von $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{a}}\underline{\underline{g}}_2$ nach (a,b,e) oder Substituentenaustausch (a,c,f) zu $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{a}}$ und $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{g}}$ abreagieren. $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{g}}$ kann dimerisieren zu $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{g}}_2$ oder mit $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{a}}\underline{\underline{g}}$ eine halbseitig methylierte Verbindung mit $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{g}}_2$-Struktur bilden, was die Vielzahl der beobachteten Produkte erklärt.

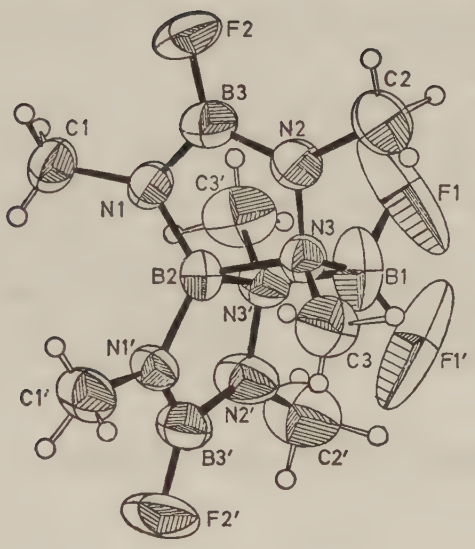


Abb.6 ORTEP-Plot der Molekülstruktur von $\underline{5}\underline{g}_2$ nach einer Röntgenstrukturuntersuchung von H.FUSSTETTER[82,122] *

*Auf die Struktur von $\underline{5}\underline{g}_2$ wird in Zit.[82,122] ausführlich eingegangen. Sie besitzt zwei nahezu planare Fünfringe, die über einen verzerrten Vierring $B^1N^3B^2N^{3'}$ verknüpft sind. Wichtigste Abstände [pm] und Winkel [°]: B^1F^1 133.4 (6), B^3F^2 134.2 (6), N^3B^1 158.4 (7), N^1B^2 147.9 (4), N^3B^2 167.1 (6), N^1B^3 138.8 (7), N^2B^3 141.1 (7), N^3N^2 144.1 (5), CN 144.1 - 147.2 (5 - 8), CH 85.3 - 113.2 (50 - 78); $\sphericalangle B^2N^3B^1$ 88.3 (3), $N^3B^1N^3$ 94.9 (5), $N^3B^2N^{3'}$ 88.6 (3), $F^1B^1F^{1'}$ 114.0 (8), $N^1B^2N^1$ 123.5 (5); Dieder-$\sphericalangle$ $C^2N^2N^3C^3$ 65.1 (Standardabweichungen in Klammern).

zustandekommen könnte. Die höhere Mobilität der BF_2-Gruppe in diesem Molekül gegenüber $\underline{\underline{5}}g_2$ wird auch durch die größere Reversibilität der Dimerisation belegt*.

Unter dem Eindruck allgemeiner Relevanz für Monofluorbisaminoborane wurde auch der einfachste methylierte Grundkörper $(Me_2N)_2BF$, für den mehrere Autoren[123,124] nur kurze Lebensdauer fanden, auf seine Tendenz zur "anomalen" Dimerisation untersucht. Nach der Methode von NÖTH und VAHRENKAMP[124] dargestelltes Material disproportioniert unter dem Einfluß von freiem Me_2NH oder unvollständigem Feuchtigkeitsausschluß nach (27), ist aber nach Blockierung des Katalysators im $BF_3 \cdot NHMe_2$-Addukt als Monomeres stabil (Vers.[49])**. Das "anomale" Dimerisat $\underline{\underline{A}}_6$,

$$4\,(Me_2N)_2BF \xrightarrow{Me_2NH} 2\,B(NMe_2)_3 + \left[F_2BNMe_2\right]_2 \qquad (27)$$

letztlich ein Addukt aus $B(NMe_2)_3$ und monomerem Me_2NBF_2, kann im System nicht nachgewiesen werden. Auf das Triazadiborolidinsystem übertragen, ist die Reaktion (27) nichts anderes als eine Analogie zur Polymerisation nach (23a,b,d) (S.68) in der die gebildete $-NMe-BF_2$-Einheit in $\underline{\underline{K}}$ (X = X' = F), die nach S.67 ((ii) und Fußn.) aufgrund ihrer hohen Lewisacidität "eigentlich gar nicht entstehen darf", sich durch Dimerisation der Rückreaktion entzieht. Ähnliche Vorgänge können für die Verbindungen $\underline{\underline{5}}g_2$, $\underline{\underline{5}}ag_2$ und das Diazaborolidin $\underline{\underline{A}}_5$ die hohen Verluste bei der Resublimation und Umkondensation erklären. Dabei bleiben stets größere Mengen polymeren Materials zurück.

---

*H.FUSSTETTER[82] findet in Lösung ein Monomeren-Dimeren-Gleichgewicht, das schon bei RT stark zur Seite des Monomeren verschoben ist. Kristallines Dimeres läßt sich zu Monomerem verflüssigen und als solches umkondensieren.

**Freies Dimethylamin wird leicht im Ausgangsprodukt $B(NMe_2)_3$ mitgeschleppt und läßt sich bei der Destillation nur unvollständig abtrennen. Die Disproportionierung an diesem und anderen Bisaminofluorboranen ist beschrieben[124,125], läuft aber nach den gegenwärtigen Erkenntnissen ähnlich wie beim $Cl_2BNMe_2 \cdot NMe_3$[126] nur unter dem Einfluß der freien Base ab (mechanistischer Vorschlag in Anhang 6).

Bezieht man die Tatsache ein, daß aus $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{g}}_2$ durch Thermolyse zugängliches B-Fluortetrazaborinan $\underline{\underline{6}}'\underline{\underline{c}}$ und einige 2-Fluor-1,3-diaza-2-borinane, wie auch Bisaminofluorborane mit größeren Resten am Stickstoff nur als Monomere existieren (Vers.[29a])[124,127], so scheint die "anomale" Dimerisierung auf die Fünfringsysteme beschränkt. Dies ist aufgrund der kleinen Winkel im Ring verständlich, die einen Übergang des Bors in tetraedrische oder verzerrt tetraedrische Umgebung fördern.

Die Auswirkung der "anomalen" Dimerisierung auf andere Fluoroborane, etwa Oxa- oder Thiasysteme ist möglicherweise in ihrer Tragweite noch nicht erkannt, und bietet neben neuen synthetischen Möglichkeiten an den hier vorgestellten Systemen interessante Aspekte für die Zukunft.

2.2.3 Zusammenfassender Vergleich chemischer Reaktivitäten von Tetrazadiborinen und Triazadiborolidinen

In Tetrazadiborinen äußert sich die im Vergleich zu den Fünfringen erhöhte Biphilie - höhere Basizität der Stickstoffatome und höhere Acidität der Boratome - in einer gesteigerten Reaktivität gegenüber Veränderungen des Ringgerüsts durch Nucleophile, Elektrophile und dipolare Heteromehrfachbindungssysteme. Substitutionen ergeben daher gegenüber Triazadiborolidinen in der Regel verminderte Ausbeuten. Elektronegative Substituenten am Bor erhöhen dessen Elektronendefizit, das im 8π-System der Tetrazadiborine offenbar nicht durch verstärkte π-Rückbindung im Ring abgebaut werden kann. Die Folge ist eine intermolekulare Absättigung im Dimeren, die nur im Spezialfall der "anomalen" Dimerisation bei den B-Fluortriazadiborolidinen ihre Analogie findet. In der Regel sind die 6π-Systeme des Triazadiborolidins als Monomere stabil und nehmen aufgrund der hohen thermodynamischen Stabilität nur unter Erhalt der Fünfringstruktur am Reaktionsgeschehen teil.

Die thermodynamische Überlegenheit des 6π-Elektronensystems äußert sich am deutlichsten in der Thermolyse von Tetrazadiborinen, deren starke Substituentenabhängigkeit und ungewöhnliche Produktverteilung einführende mechanistische Untersuchungen veranlaßten. In deren Verlauf ließ der Ersatz einer $\geq$BMe-Gruppe durch eine gesättigte $\geq CR_2$-Einheit im jeweiligen Ringsystem einen gegenläufigen Stabilitätsgewinn im Sechsring der Tetrazaborinane erkennen.

Wie mehrfach erwähnt, sind diese unterschiedlichen Reaktivitäten und Stabilitäten nur aufgrund unterschiedlicher stereochemischer Voraussetzungen zu verstehen. Man darf gespannt sein, inwieweit sich diese in den spektroskopischen Eigenheiten der jeweiligen Verbindungen niederschlagen.

2.3 Spektroskopische Untersuchungen und strukturelle Folgerungen

2.3.1 NMR-Spektren

2.3.1.1 Chemische Verschiebungen

2.3.1.1.1 ^{1}H-NMR-Spektren

In den Tab.4-8 sind alle NMR-spektroskopischen Daten der dargestellten Verbindungen zusammengefaßt.

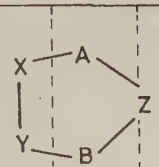
Die Zuordnung der ^{1}H-NMR-Spektren bereitet aufgrund der Wahl von Methylgruppen als N-Substituenten in den meisten Fällen keine Schwierigkeiten. Sie ist bei symmetrischen monomeren Verbindungen $\underline{\underline{5}}\underline{x}$ und $\underline{\underline{6}}\underline{x}$ meist schon aus den Integralverhältnissen offensichtlich. Bei den asymmetrischen Triazadiborolidinen $\underline{\underline{\underline{5}}}\underline{\underline{a}}\underline{x}$ mit einem 1 : 1 : 1 - Spektrum im NMe-Bereich, das bei den Aminoderivaten $\underline{\underline{\underline{5}}}\underline{\underline{a}}\underline{c}$ und $\underline{\underline{\underline{5}}}\underline{\underline{a}}\underline{k}$ (4 nichtäquivalente NMe-Signale) noch zusätzlich kompliziert wird, hilft bei der Zuordnung die Tatsache, daß die Me-Gruppe in 4-Stellung durch die zwei benachbarten Boratome gegenüber den Hydrazinmethylsignalen durch Kernquadrupolrelaxation und nicht aufgelöste Kopplungen zu den B-Atomen verbreitert ist. Des weiteren läßt sich die unterschiedliche Hochfeldverschiebung (tetrakoordiniertes NMe > Hydrazinmethyl > Aminomethyl) in anisotropen Lösungsmitteln wie Benzol und Chlorbenzol, zur Trennung unaufgelöster Signale in den Spektren von $\underline{\underline{\underline{5}}}\underline{\underline{a}}\underline{x}$-Derivaten, $\underline{\underline{5}}\underline{c}$ und Tetrazaborinanen $\underline{\underline{6}}'\underline{\underline{x}}$ nutzen. Die Änderung der δ^1H-Werte mit der Konzentration auch im Standardlösungsmittel Methylenchlorid setzt der Interpretationsmöglichkeit der chemischen Verschiebungen enge Grenzen.

Im großen und ganzen geht mit der Erhöhung der Elektronendichte in den Ringen $\underline{\underline{5}}$ und $\underline{\underline{6}}$ durch π-dative Substituenten (X = NMe_2, OMe gegenüber X = Me) ein Abschirmungsgewinn der NMe-Protonen einher. Überwiegend induktiv ziehende Substituenten (X = SMe, Cl, Br) bewirken demgegenüber eine Entschirmung. Auf dieser Basis sind auch die Zuordnungen der gemischten Derivate $\underline{\underline{\underline{5}}}\underline{\underline{a}}\underline{x}$ und $\underline{\underline{\underline{6}}}\underline{\underline{a}}\underline{x}$ getroffen, deren NMe-Signale - wie erwartet - zwischen denen der Reinkomponenten liegen.

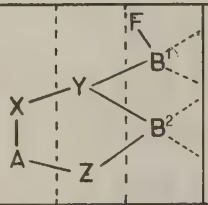
Tab.4 NMR-Daten der Triazadiborolidine, 5x und 5ax

X	Y	A	B	Z	Nr.	δ^1H [ppm] X/Y	δ^1H [ppm] A/B	δ^1H [ppm] Z	δ^{11}B [ppm]	Bemerkungen	LM	Lit.
MeN	BMe	NMe			5a	3.00	0.32	2.80	31.3	δ^{14}N: -280 [ppm]	A	18)
MeN	BSMe	NMe			5b	3.08	2.16	2.91	30.8		A	18)
MeN	BSMe	NMe			5ab	3.08	2.17	2.87	30.8	^{11}B breit	A	
MeN	BMe					3.03	0.33					
MeN	$BNMe_2$	NMe			5c	2.73	2.68	2.80	28.7		A/C	
MeN	$BNMe_2$	NMe			5ac	2.73	2.74	2.80	29.0		A	
MeN	BMe					2.85	0.23		33.1			
[MeN	BNMe-	$NMe]_2$			5ak	2.83	2.78	2.78	28.5	Zuordnung	A	
MeN	BMe					2.93	0.25		31.9	außer B unsicher		
MeN	BOMe	NMe			5d	2.77	3.72	2.67	26.1		A	
MeN	BOMe	NMe			5ad	2.88	3.75	2.72	26.0		A	
MeN	BMe					2.88	0.26		32.6			
MeN	$BOBu^t$	NMe			5ae	2.87	1.33	2.70	25.2		A	
MeN	BMe					2.93	0.28		32.3			

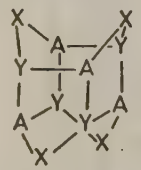
Fortsetzung Tab.4

			Nr.	δ^1H [ppm] X Y	A B	Z	δ^{11}B [ppm]	Bemerkungen	LM	Lit.
MeN MeN	BH BH	NMe	5f	3.16	-	3.00	26.1	$^1J_{BH}$ 147 Hz	A	18)
MeN MeN	BH BMe	NMe	5af	3.13 3.03	- 0.32	2.90	26.4 31.3	$^1J_{BH}$ 150 Hz	A	18)
MeN MeN	BCl BCl	NMe	5h	3.08	-	2.86	26.3		A	
MeN MeN	BCl BMe	NMe	5ah	3.08 3.03	- 0.35	2.82	26.3 31.7		A	
MeN MeN	BBr BBr	NMe	5i	3.17	-	2.90	24.9		A	
MeN MeN	BBr BMe	NMe	5ai	3.10 3.06	- 0.37	2.84	24.4 31.7		A	
Thiadiazaborolidin-thion 5" und Isothiuroniumsalz, Thiadiazadiborolidin 91)										
MeN MeN	C=S $BNMe_2$	S	5"	3.65 3.23	-		33.5		A	
[MeN MeN	$\overset{+}{C}SMe$ $BNMe_2$	S]J^-	-	4.07 3.71	-		31.5		A	
MeN MeN	BBu^t_2 BBu^t	S	-	3.32	-		41.7		A	91)

Tab.5 NMR-Daten von dimeren Triazadiborolidinen, $\underline{\underline{5g}}_2$ und $\underline{\underline{5ag}}_2$ (siehe Abb.5)

			Nr.	δ^1H [ppm]		δ^{11}B [ppm]	δ^{11}B [ppm]	δ^{19}F [ppm]	Kopplungen/ δ^{14}N[ppm], $h_{1/2}$[Hz]	LM	Bem.
				X A	Y Z	B^1_2 B^2	A	B^1F_2 A			
MeN	NMe			2.55	2.11	1.63T		-157.7Q	$^1J_{BF}$ 43 Hz/	C	Y breit
FB	NMe		$\underline{\underline{5g}}_2$	-	2.35	10.2	24.2	-156.8S	-335, 1030		1^{14}N-Sign.
MeN	NMe			2.77	2.38	1.8T		-158.4Q	$^1J_{BF}$ 45 Hz/	A	Y breit
MeB	NMe		$\underline{\underline{5ag}}_2$	0.22	2.53	11.8	33.5	-	-304, 1410		1^{14}N-Sign.

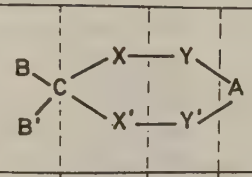
Tab.6 NMR-Daten von dimeren Tetrazadiborinen, $\underline{\underline{6x}}_2$

			Nr.	δ^1H [ppm]		δ^{11}B [ppm]	δ^{14}N [ppm]	δ^{19}F [ppm]	Bemerkungen/ Kopplungen [Hz]	LM	Lit.
				X	Y	A		A			
X	Y	A							alle Y breit		
NMe	NMe	BH	$\underline{\underline{6f}}_2$	2.68	2.60	6.8D			$^1J_{BH}$ 123 Hz	A	11)
NMe	NMe	BF	$\underline{\underline{6g}}_2$	2.58	2.48	6.1D		-184.8Q	$^1J_{BF}$ 41 Hz	A	
NMe	NMe	BCl	$\underline{\underline{6h}}_2$	2.60	2.38	9.5				C	
NMe	NMe	BBr	$\underline{\underline{6i}}_2$	2.80		9.4			X,Y n.aufgelöst	A	

Tab.7 NMR-Daten von monomeren Tetrazadiborinen, 6x

			Nr.	δ^1H [ppm]		δ^{11}B	δ^{14}N	Bemerkungen	LM	Lit.
				X	A	[ppm]	[ppm]			
MeN MeN	BMe BMe	NMe NMe	6a	2.72	0.11	32.2	-265		A	18)
MeN MeN	BSMe BSMe	NMe NMe	6b	2.88	1.97	34.5	-290		A	
MeN MeN	$BNMe_2$ $BNMe_2$	NMe NMe	6c	2.66	2.53	28.7			A	
MeN MeN	BOMe BOMe	NMe NMe	6d	2.67	3.51	25.8			A	
MeN MeN	BCl BCl	NMe NMe	6h	2.88	-	27.3		Dimere siehe Tab.6	A	
MeN MeN	BBr BBr	NMe NMe	6i	2.92	-	26.0		Dimere siehe Tab.6	A	
PhN PhN	BMe BMe	NPh NPh	6u	7.2 M	0.39	36.1		^{11}B breit	A	
MeN MeN	BH BH	NMe NMe	6f					nur dimer siehe Tab.6		
MeN MeN	BF BF	NMe NMe	6g					nur dimer siehe Tab.6		

Tab.8 NMR-Daten von Tetrazaborinanen, 6'x

				Nr.	δ^1H [ppm]				δ^{11}B	Bemerkungen	LM	Lit.
					B B'	X X'	Y Y'	A	[ppm]			
H H	NMe NH	NMe NMe	BMe	6'a	3.73D	2.35 4.30T	2.75 2.78	0.18	27.8	keine Anal. $^3J_{HCNH}$ 7 Hz	A	18)
H H	NMe NMe	NMe NMe	BMe	6'b	3.75	2.67	2.80	0.18	28.0	keine Anal.	A	18)
H H	NMe NMe	NMe NMe	BF	6'c	3.69D	2.67D	2.72D	-	21.1	keine Anal. 5,5'$^4J_{FH}$ 0.8 Hz	A	
Me H	NMe NH	NMe NMe	BMe	6'd	1.09D 3.8 M	2.27 3.8 M	2.76*	0.16	27.3	*2 Sign.in C B',X' breites M (Abb.8)	A	
Me Me	NMe NH	NMe NMe	BMe	6'e	1.13	2.24	2.78*	0.18	27.2	*2 Sign.in C	A	
Me H	NMe NMe	NMe NMe	BMe	6'f	1.08D 3.67Q	2.66	2.73	0.21	28.0	im Gemisch mit 5n, $^3J_{HCCH}$ 6 Hz	B	

Weitere charakterisierte Produkte:

2,4,6-Trismethylthio-1,3,5-trimethylborazin: δ^1H: SMe 2.20 ppm NMe 3.11 ppm, δ^{11}B: 37.2 ppm, δ^{14}N: -281 ppm
LM = A

$FB(NMe_2)_2$ [124]: δ^1H: 2.62 (D) ppm, $^4J_{FBNCH}$ 1.3 Hz, δ^{11}B: 21.9 ppm, δ^{19}F: -133.6 ppm, $^1J_{BF}$ 23 Hz; INDOR: δ^{19}F: 114.9 ± 1 ppm, $^1J_{BF}$ 25 Hz, δ^{13}C: 30.2 ± 0.5 ppm, $^1J_{CH}$ 134 Hz, Vorzeichen $^1J_{BF} \neq {}^4J_{FBNCH}$
LM = A

Lösungsmittel (LM): A = CH_2Cl_2, B = -, C = Benzol

Die Tatsache, daß NMe-Signale der Triazadiborolidine $\underline{\underline{5}}\underline{x}$ in der Regel bei erheblich tieferem Feld als die entsprechenden $\underline{\underline{6}}\underline{x}$-Derivate in Resonanz treten, ist für die ^{1}H-NMR-spektroskopische Verfolgung von Synthesereaktionen (Abs. 2.1.2.2) wie auch der Thermolyse von $\underline{\underline{6}}\underline{x}$- zu $\underline{\underline{5}}\underline{x}$-Verbindungen (Abs. 2.2.1.2) von Bedeutung.

Ebenso lassen sich Ringöffnungsreaktionen an Tetrazadiborinen $\underline{\underline{6}}\underline{a}$ (X = Me) und $\underline{\underline{6}}\underline{b}$ (X = SMe) mit Lewissäuren des Bors zu Dihydrazinotriboranen $\underline{7}$ (Abs. 2.1.2.1) sofort ^{1}H-NMR-spektroskopisch an der Tieffeldverschiebung der entsprechenden -NMe-BXX'-Gruppen, (X,X' = Me, SMe, Cl, Br) erkennen. Zusammen mit der Beobachtung von Veränderungen im B-Substituentenbereich ist somit eine Analyse von Gleichgewichtseinstellungen während der Umsetzung in einfacher Weise möglich.

In Übereinstimmung mit dimeren Dimethylaminoboranen[77] erhalten NMe-Gruppen einen Abschirmungsgewinn, wenn der Stickstoff an einer Adduktbildung zum Bor beteiligt ist. Zusammen mit der Verbreiterung durch BNCH-long-range Kopplungen (s.Abs. 2.3.1.2) erhält man daher für dimere Tetrazadiborine $\underline{\underline{6}}\underline{x}_2$ typische 1 : 1- und für dimere Triazadiborolidine $\underline{\underline{5}}\underline{x}_2$ typische 1 : 1 : 1-Spektren im NMe-Bereich (Tab.5 und 6, Abb.7, S.93 und Abb.5, S.77).

2.3.1.1.2 ^{11}B-NMR-Spektren und andere schwere Kerne

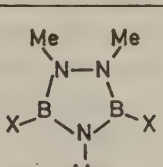
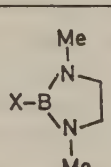
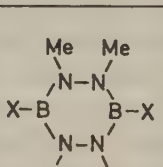
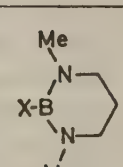
^{11}B-NMR-Verschiebungen lassen sich bekanntlich[25,26,27,70,142,143] mit CNDO/S-π-Ladungsdichten q_B^{π} am Bor, 1. vertikalen Ionisierungspotentialen $IE_{v,1}$ und $\pi\pi^*$-CNDO/S-Anregungsenergien linear korrelieren (s. auch Abs. 2.3.2) und sprechen damit für eine dominierende Beteiligung des paramagnetischen Abschirmungsparameters σ_p, zu dem nach JAMESON und GUTOWSKY[144] als wesentlicher Term die mittleren Anregungsenergien beitragen[24,48].

Variieren die δ^{11}B-Werte - wie für den allgemeinen Strukturtyp N_2BX üblich - nur im Bereich von 10 ppm in Abhängigkeit von X, so wird der Einfluß der veränderten π-Ladungsdichte auf die chemische Verschiebung durch andere Faktoren, wie Anisotropieeffekte durch den Substituenten X (X = Cl, Br, J) und unterschiedliche geometrische Voraussetzungen (offenkettig, cyclisch, Ring-

größe) bei weitem überspielt[48,58].

Um "Feineffekte" in den Verbindungsklassen der Triazadiborolidine 5, Tetrazadiborine 6 und Tetrazaborinane 6' diskutieren zu können, sind daher strukturell ähnliche Verbindungen zu berücksichtigen, die bei vergleichender Betrachtung der Veränderungen in δ^{11}B-Werten mit X ($\Delta\delta^{11}$B) die letztgenannten Faktoren automatisch eliminieren. Dazu sind in Tab.9 die δ^{11}B-Werte und Abschirmungsgewinne ($-\Delta\delta^{11}$B) und -verluste ($+\Delta\delta^{11}$B) beim Übergang von den B-Methyl-Verbindungen zu X-Derivaten von 5x und den carbocyclischen Diazaborolidinfünfringen bzw. 6x und Diazaborinanen gegenübergestellt.

Tab.9 Vergleich der δ^{11}B- und $\Delta\delta^{11}B_{Me/X}$-NMR-Werte von Triazadiborolidinen, 5x mit 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidinen [21a,141] und Tetrazadiborinen, 6x mit 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborinanen[21a] (alle Werte in [ppm]).

X								
in[ppm]	δ^{11}B	$\Delta\delta^{11}$B	δ^{11}B	$\Delta\delta^{11}$B	δ^{11}B	$\Delta\delta^{11}$B	δ^{11}B	$\Delta\delta^{11}$B
Me	31.3	0	32.4	0	32.2	0	29.2	0
Ph	30.5	-0.8	32.2	-0.2	32.4	+0.2	29.5	+0.3
NMe_2	28.7	-2.6	26.5	-5.9	28.7	-3.5	25.1	-4.1
OMe	26.1	-5.2	24.1	-8.3	25.8	-6.4	-	-
SMe	30.8	-0.5	31.2	-1.2	34.5	+2.3	-	-
H	26.1	-5.2	28.3	-4.1	-	-	26.0	-3.2
Cl	26.3	-5.0	26.7	-5.7	27.3	-4.9	25.1	-4.1
Br	24.9	-6.4	26.0	-6.4	26.1	-6.1	24.8	-4.4

Auffallend ist dabei zunächst, daß außer den OMe- und NMe_2-Derivaten (s.w.u.) trotz des größeren N : B-Verhältnisses (2 : 1 gegenüber 1.5 : 1) entsprechende BX-Derivate des Tetrazadiborins um 0.9 - 3.7 ppm schlechter abgeschirmt sind; als die Fünfringe 5x.

Bei den carbocyclischen Vertretern ist gerade das Umgekehrte der Fall. Nimmt man für letztere Planarität in der N_2BX-Einheit [21a, 21d, 147] und zunächst ebenfalls ebenen Bau für $\underline{\underline{5}}\underline{x}$ an, so ist der Abschirmungsverlust in $\underline{\underline{6}}\underline{x}$-Verbindungen mit einer erniedrigten π-Elektronendichte am Bor durch Verdrillen oder Abknicken des Ringgerüsts zu erklären. Damit konsistent sind auch die gegenüber $\underline{\underline{5}}\underline{x}$ hochfeldliegenden NMe-Resonanzen (Abs. 2.3.1.1.1) aufgrund der höheren Ladungsdichte an den N-Atomen. Daß nicht der σ-Elektronenzug der zum Bor ß-ständigen, elektronegativen N-Atome in $\underline{\underline{6}}\underline{x}$ die Tieffeldlage des ^{11}B-Resonanzsignals gegenüber den Diazaborinanen bewirkt, ist aus der alle anderen BMe-Verbindungen übertreffenden Abschirmung der Tetrazaborinane $\underline{\underline{6}}'\underline{x}$ (Tab.8) offensichtlich. Sie legt für diese Verbindungen ein ebenes N_2BX-Strukturelement nahe, während der CN_2-Teil offenbar von der Planarität abweicht (s. dazu Abs. 2.3.1.3).

Weitere interessante Aspekte eröffnet der Vergleich der δ^{11}B-Werte bei Übergang von den BMe-Verbindungen zu π-rückbindenden Substituenten X = NMe_2, OMe und SMe bei den Fünfringheterocyclen. Die Abschirmungsgewinne sind in den Diazaborolidinen jeweils etwa doppelt so hoch wie in $\underline{\underline{5}}\underline{x}$-Derivaten. Wir interpretieren dies durch eine Verdrillung um die NN-Bindung in Triazadiborolidinen, wenn exocyclische Substituenten die Elektronendichte im Ring erhöhen und damit zu einer stärkeren antibindenden Wechselwirkung in der Hydrazinbrücke führen. Dies wird zusätzlich durch Beobachtungen an den unsymmetrischen Derivaten $\underline{\underline{5}}\underline{ax}$ belegt (Tab.4). +M-Substituenten (NMe_2, NMe-, OMe, OBu^t) in 3-Stellung führen entgegen der Erwartung zu einer Tieffeldverschiebung des ^{11}B-Resonanzsignals für das die Methylgruppe tragende Boratom 5 gegenüber Pentamethyltriazadiborolidin, $\underline{\underline{5}}\underline{a}$ um 0.7 - 1.9 ppm. Auch dies kann nur durch eine geringere Ladungsdichte im p_z-Orbital des B^5-Atoms durch schlechtere π-Wechselwirkung in nicht planaren Molekülen gedeutet werden. Schließlich sind daraus auch die von der Regel abweichenden, ebenso schlechten Abschirmungen von $\underline{\underline{5}}\underline{c}$ (X = NMe_2) und $\underline{\underline{5}}\underline{d}$ (X = OMe) verglichen mit den nicht planaren Tetrazadiborinen $\underline{\underline{6}}\underline{c}$ und $\underline{\underline{6}}\underline{d}$ aufgrund gleicher struktureller Voraussetzungen erklärbar.

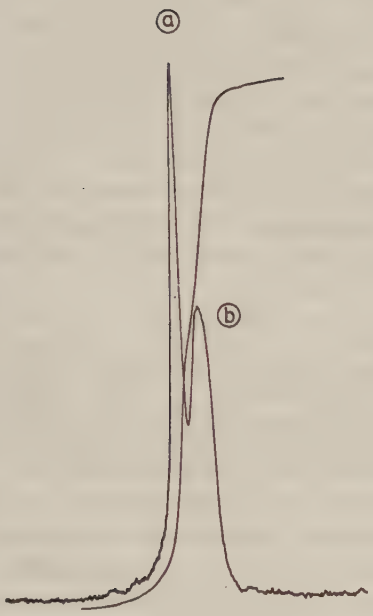
Dagegen sind die $\Delta\delta^{11}$B-Werte von Cl- bzw. Br-Tetrazadiborin um 0.8 bzw. 1.7 ppm (Tab.9) gegenüber denen der entsprechenden Diazaborinanverbindungen nur leicht erhöht und lassen umgekehrt keinen Schluß auf eine vollständige Einebnung des Tetrazadiboringerüsts durch induktiv ziehende Substituenten zu.
Im erwarteten Bereich liegen die ^{11}B-NMR-Resonanzen von tetrakoordiniertem Bor in dimeren Triazadiborolidinen (Tab.5) und Tetrazadiborinen (Tab.6) und sind durch ihre Hochfeldverschiebung um rund 20 ppm gegenüber den Monomeren der deutlichste Hinweis auf Dimerisationsvorgänge[90].

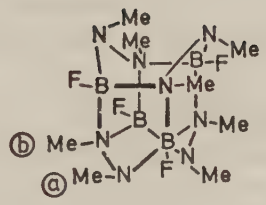
Im Vergleich zu bekannten ^{19}F-Verschiebungen von Bor-Fluor-Verbindungen[41,79,130,145] erscheint sowohl die Abschirmung des Fluors am dreifach koordinierten B-Atom von $\underline{5}\underline{g}_2$ (Tab.5) als auch diejenige im dimeren $\underline{6}\underline{g}_2$ (Tab.6) etwas hoch. Für eine Interpretation fehlen jedoch geeignete Vergleichsverbindungen.

Die NMR-Signale der ^{14}N-Kerne sind für alle Verbindungsklassen sehr breit und bestehen daher auch bei mehreren nichtäquivalenten N-Atomen (Tab.5) lediglich aus einem unaufgelösten Signal. Wegen der geringen Aussagekraft wurde daher auf eine systematische Aufnahme verzichtet.

2.3.1.2 Kopplungen

Für die gefundenen Kopplungskonstanten $^1J_{BH}$, $^1J_{BF}$ und vicinale HH-Kopplungen, die in den Tab.4 - 8 angegeben sind, erübrigt sich aufgrund guter Übereinstimmung mit Literaturwerten[48,58,130] eine genaue Analyse.
Auf zwei weitere Phänomene soll kurz eingegangen werden:
(i) Wie bereits erwähnt, erleichtert das Auftreten von $^3J_{HCNB}$-Kopplungen bei Methylgruppen an tetrakoordinierten N-Atomen[77, 130,146] die Zuordnung von Protonenspektren von dimeren $\underline{5}\underline{x}_2$-(Abb.5, S.77) und dimeren $\underline{6}\underline{x}_2$-Derivaten erheblich. Für die dimeren Tetrazadiborine ist in Abb.7 das typische 1 : 1-Spektrum von $\underline{6}\underline{g}_2$ (X = F) dargestellt, das bei hohem Feld das breite, unaufgelöste Signal der Methylgruppe am tetrakoordinierten N-Atom zeigt.





$\underline{\underline{6g}}_2$

Abb.7 ^{1}H-NMR-Spektrum von dimerem Difluortetrazadiborin, $\underline{\underline{6g}}_2$, und dessen Signalzuordnung

Die Verbreiterung durch Kopplung wird durch INDOR-Untersuchungen[128] an $\underline{\underline{6f}}_2$ (X = H) bewiesen, wo bei Relaxieren des ^{11}B-Kernspins zwei scharfe NMe-Signale resultieren, die gleichzeitig ein Isomerengemisch aus $\underline{\underline{6f}}_2$ und $\underline{\underline{6f}}_2$, (s. S.41) für dieses Produkt ausschließen. Eine Verbreiterung durch unterschiedliche Konformationen an den Flaggenmast-NMe-Gruppen[11b] kann ebenfalls aufgrund von Tief- bzw. Hochtemperatur-^{1}H-NMR-Spektren (keine Veränderung zwischen -60°C bis 80°C für $\underline{\underline{6h}}_2$ (X = Cl)) ausgeschlossen werden.

(ii) Während $^1J_{BF}$-Kopplungen an tetrakoordinierten Boratomen nicht außergewöhnlich sind (Tab.5 und 6)[48,58,130] versuchte man fehlende Kopplungen zum Fluor an trivalenten Borverbindungen durch einen schnellen Austausch der Fluoratome zu interpretieren[48]. Die während der vorliegenden Untersuchungen aufgefundenen $J_{\underline{F}BN\underline{C}\underline{H}}$-

Kopplungen am Fluortetrazaborinan $\underline{\underline{6}}$'c (0.8 Hz zu allen Protonen über 4 bzw. 5 Bindungen) und $(Me_2N)_2BF$ (1.3 Hz, bewiesen durch Doppelresonanzversuche[128]: Kollabieren des NMe-Signals bei Relaxation des ^{19}F-Kernes) und die $^1J_{BF}$-Kopplung (23 Hz; INDOR 25 Hz) bei $(Me_2N)_2BF$ sprechen zusammen mit Ergebnissen von H.FUSSTETTER[82]* am monomeren 2-Fluor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin gegen diese Auffassung. Die BF-Kopplungen sind offenbar an trivalenten Boratomen lediglich kleiner und wegen der zusätzlich im Durchschnitt größeren Halbwertsbreite von Resonanzsignalen trigonalen Bors weniger aufgelöst.

2.3.1.3 Dynamische Phänomene

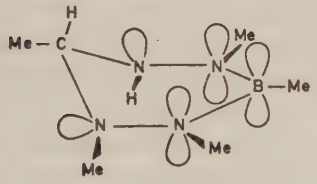
Die NMR-Spektroskopie erfreut sich allgemeiner Anwendung zum Lösen konformativer Probleme (s. z.B. Zit.[148a]). In nicht planaren Ringsystemen sollten sich verschiedene Konformere "einfrieren" lassen, wenn die Ring- bzw. Stickstoffinversion gegenüber der NMR-Zeitskala genügend langsam erfolgt, und Substituenten in unterschiedlichen Lagen (axial, äquatorial) voneinander abweichende chemische Verschiebungen aufweisen. Gerade für cyclische Hydrazinderivate aus dem organischen Bereich sind langsame Ring- und Stickstoffinversionen bekannt, die Aktivierungsenergien in der Gegend von 10 kcal/Mol besitzen[148].

Für einige Vertreter der dargestellten Verbindungen wurden daher Tieftemperatur-^1H-NMR-Spektren bis -60 - 70°C (apparative Grenze) aufgenommen, um eventuell strukturelle Folgerungen aus den $\delta^{11}B$-Werten (Abs. 2.3.1.1.2) und PE-Daten (Abs. 2.3.2) zu ergänzen. Keine Aufspaltungen der ^1H-NMR-Signale in Methylenchlorid wurden beobachtet für die Tetrazadiborine $\underline{\underline{6}}$a (X = Me) und $\underline{\underline{6}}$c (X = NMe_2), obwohl die ^{11}B-NMR-Daten nur aufgrund eines nicht planaren Ringgerüsts zu verstehen sind. Damit scheiden Sessel- oder Wannenkonformationen für diese Moleküle aus, wenn die Inversionsvorgänge bei den erreichten Temperaturen tatsächlich genügend langsam verlaufen. Die Befunde stehen nicht im Widerspruch zu einer getwisteten Struktur, wie sie aus PE-Spektren folgt und kürzlich an festem $\underline{\underline{6}}$c ihren endgültigen Beweis durch Röntgenstrukturanalyse erhielt (Abs. 2.3.2)[71]. Ebenfalls wird die fehlende Aufspaltung der Methylgruppen an den trigonalen Stickstoffatomen in den di-

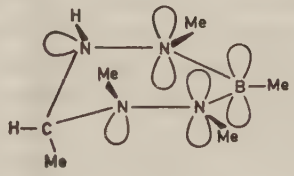
*Auch GREENWOOD et al. finden für F_2BNEt_2 eine J_{BF}-Kopplung von 15 Hz[157].

meren Triazadiborolidinen $\underline{\underline{5g}}_2$ und $\underline{\underline{5ag}}_2$ wegen der Planarität der verknüpften Fünfringe verständlich (s. Abb.6, S.79). Für das dimere Tetrazadiborin $\underline{\underline{6h}}_2$ (X = Cl) ist wahrscheinlich die Koaleszenztemperatur der Stickstoffinversion für die trigonalen N-Atome bei -60°C noch nicht erreicht oder ein Konformeres stark bevorzugt[11b]; es erfolgt keine Aufspaltung.

Die Tieftemperatur-^{1}H-NMR-Spektren des Tetrazaborinans $\underline{\underline{6'd}}$ (Abb.8) zeigen, daß ein Einfrieren verschiedener Konformerer hart an der Leistungsgrenze des verwendeten Varian A60A-Spektrometers grundsätzlich möglich ist. Zur Interpretation wird in Übereinstimmung mit spektroskopischen Ergebnissen an analogen 1,3,2-Diazaborinanen[21d] und der hochliegenden ^{11}B-NMR-Signale (Abs. 2.3.1.1.2) ebene Konformation für den BN_2-Teil angenommen, während das gegenüberliegende C-Atom aus der Molekülebene nach $\underline{\underline{6'd}}$ (A) oder $\underline{\underline{6'd}}$ (B) abgewinkelt sein sollte.



$\underline{\underline{6'd}}$ (A)



$\underline{\underline{6'd}}$ (B)

Bei eingefrorener Ring- und Stickstoffinversion sind maximal 8 verschiedene Konformere (4 cis/trans-Isomere jeweils in Konformation A oder B) möglich, wenn Substituenten und nichtbindende Elektronenpaare an den tetraedrischen Stickstoffatomen in ß-Stellung zum Bor diskrete Axial- bzw. Äquatoriallagen einnehmen können*. Obwohl sich die Anzahl auftretender Konformerer in analogen Diazacyclohexanen aufgrund unterschiedlicher freier Energien normalerweise reduziert ("rabbit-ear-Effekt")[148b], scheinen die Tieftemperatur-^{1}H-NMR-Spektren von $\underline{\underline{6'd}}$ eher mit nicht eingefrorener N-Inversion (keine Unterscheidung zwischen axial bzw. äquatorialer Stellung der N-Substituenten) im Einklang. Zu

*Bei der Isomerenanzahl ist die Spiegelbildisomerie an der MeHC*NH-(NMe-)-Gruppe nicht berücksichtigt.

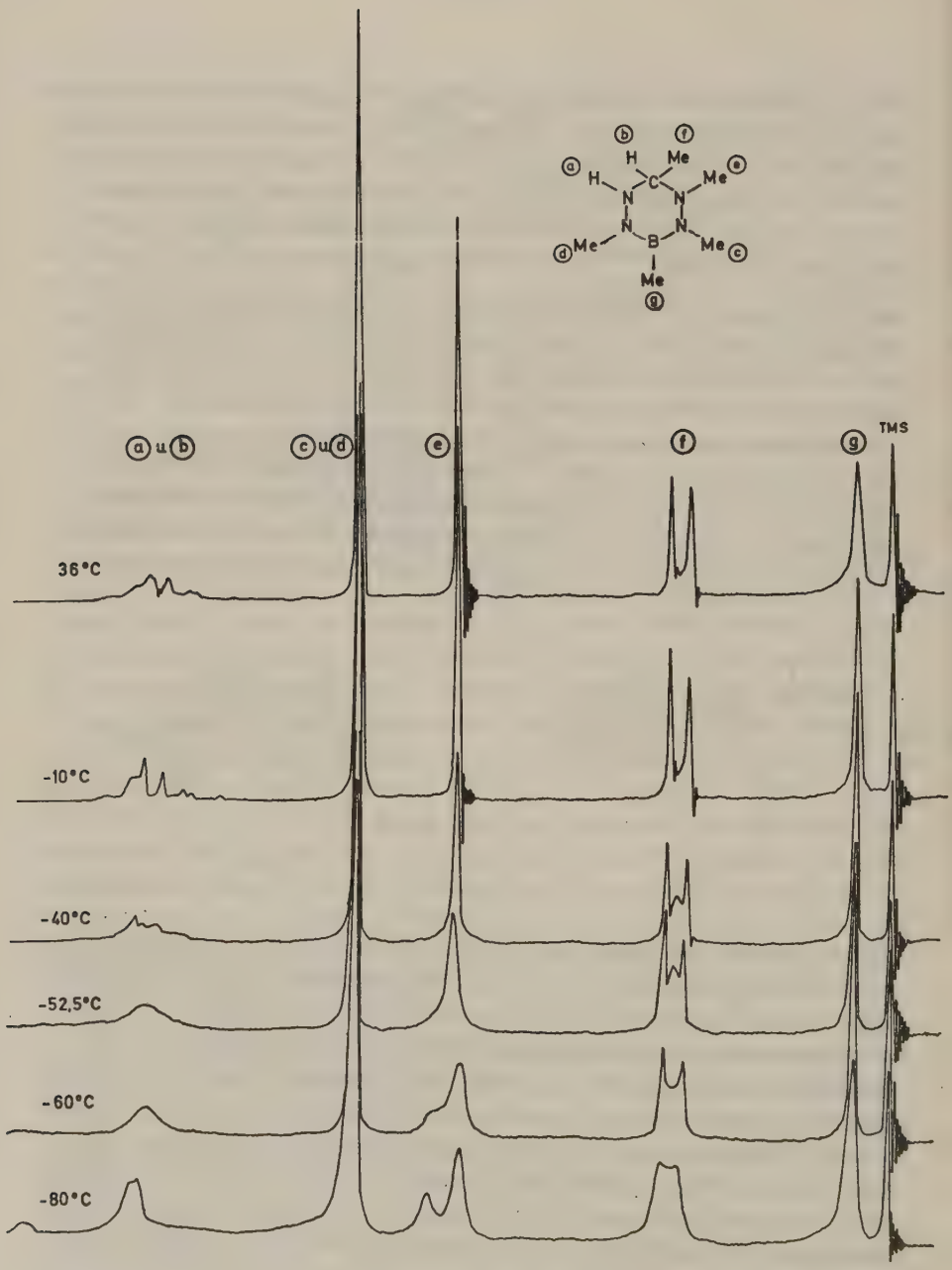


Abb.8 Tieftemperatur-^{1}H-NMR-Spektren des Tetrazaborinans 6'd und deren Signalzuordnung

erkennen sind in Abb.8 zwei Signale für die NMe-Gruppe (e), zwei Signale für jeweils ein Paar NH (a) und CH (b), während das Dublett der Methylgruppe (f) bei tiefen Temperaturen zu einem breiten unaufgelösten Signal verschmiert. Dies und die aus der Abbildung nicht deutlich zu erkennende schwache Aufspaltung des BMe-Signals (g) sind bei Vorliegen der beiden abgebildeten Konformeren (A) und (B) erklärbar, in denen das H-Atom oder die Methylgruppe am Chiralitätszentrum über der Ringebene steht. Die chemisch nicht äquivalenten B-gebundenen NMe-Gruppen ergeben bei tiefen Temperaturen und Raumtemperatur auch im 50 Hz-Spektrum lediglich ein breites Signal.

Unter ähnlichen Bedingungen tritt eine Signaltrennung in den ^{1}H-NMR-Spektren der anderen Tetrazaborinane nicht auf und weist auf niedrigere Inversionsbarrieren hin. Auf eine quantitative Behandlung für den Fall $\underline{\underline{\underline{6'd}}}$ ist wegen der unzulänglichen experimentellen Gegebenheiten (Temperaturschwankungen unter -60°C, geringe Auflösung und nicht Erreichen vollständiger Signaltrennung) verzichtet. Die Koaleszenztemperatur liegt zwischen -50 und -60°C, $\Delta\nu_{AB}$ war 10 Hz für (e) bei ca. -80°C und die Population von (A) und (B), wie aus der Abb.8 zu entnehmen, nicht gleich.
Eine Dimerisation bei tiefen Temperaturen, die ebenfalls eine Aufspaltung in nichtäquivalente NMe-Gruppen bewirken könnte, wurde durch ^{11}B-Tieftemperatur-NMR-Spektren ausgeschlossen. Dabei ließ sich keine Hochfeldverschiebung des ^{11}B-NMR-Signals feststellen.

2.3.2 Photoelektronenspektren

2.3.2.1 Tetrazadiborine, $\underline{\underline{6x}}$, dimere Tetrazadiborine, $\underline{\underline{6x}}_2$, und Tetrazaborinane, $\underline{\underline{6'x}}$

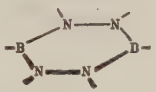
Die Abb.14 - 16 zeigen die He(I)-Photoelektronenspektren der Tetrazadiborine, $\underline{\underline{6x}}$, der dimeren Tetrazadiborine $\underline{\underline{6f}}_2$ und $\underline{\underline{6g}}_2$ und der Tetrazaborinane, $\underline{\underline{6'x}}$; die zugehörigen vertikalen Ionisierungsenergien IE_v sind in den Tab.11 und 12 zusammengefaßt. Bei Gültigkeit von KOOPMANS' Theorem[150] lassen sich diese bekanntlich mit berechneten negativen SCF-Molekülorbitalenergien $-\varepsilon_j$ linear korrelieren. Voraussetzung für gute Modellrechnungen nach verschiedenen Verfahren ist eine genaue Kenntnis der Geometrie des Moleküls. Andererseits gelingt mit Hilfe des Photoelektronenspektrums oft ein Einblick in strukturelle Gegebenheiten der untersuchten Verbindung auf qualitativer oder semiempirischer Basis, wie an mehreren Beispielen sowohl aus dem Bereich der BN-Chemie[6b,21a,151] als auch an Hydrazinen[152,153a-e] gezeigt wurde.

Für monomere Tetrazadiborine waren zu Beginn der Untersuchungen keine Strukturparameter verfügbar. Der leichte Übergang von $\underline{\underline{6x}}$-Molekülen in die Wannenkonformation im Dimeren $\underline{\underline{6x}}_2$ (Abs. 2.2.1.1)[16] und die aus δ^{11}B-Werten in Übereinstimmung mit der Hückel-$(4n + 2)\pi$-Regel zu schließende Aplanarität der Moleküle (Abs. 2.3.1.1.2) veranlaßten uns, die günstigste Struktur qualitativ mit Modellrechnungen vom EHMO-Typ[30] abzuschätzen. Dazu wurden in einigen ausgezeichneten Konformationen des Hexamethyltetrazadiborins $\underline{\underline{6a}}$ (a) - (f) (Abb.9) die Bindungslängen (d_{BN} = 142 pm, d_{NN} = 146 pm) beibehalten und lediglich Bindungs- und Diederwinkel verändert[76]. Für alle Sessel- und Wannenkonformationen (c) - (f) ergeben sich sowohl für die EHT-Gesamtenergien E, die sich als Summe der Energien ε_j aller besetzten Orbitale errechnen, als auch für die Summe der Fehlerbeträge der π-Orbitaldifferenzen $\Delta\varepsilon_{i,j}$ im Vergleich zu den experimentell aus dem PE-Spektrum ermittelten $\Delta IE_{vi,j}$ (i,j = 1,2 und 3,4) im Vergleich mit der planaren und einigen getwisteten Strukturen ungünstigere Werte (Abb.9 und Zit.[76]).

Abb.9 EHT-Gesamtenergiedifferenzen ΔE verschiedener Konformationen (a) - (f) von Hexamethyltetrazadiborin 6a im Vergleich zur stabilsten Twist-Form (a) ($\Delta E \equiv 0$)

(a) D_2

ΔE = 0 kcal/Mol



(b) D_{2h}

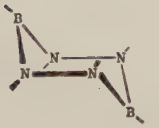
ΔE = 7.1 kcal/Mol

(c) C_{2v}

ΔE = 99.9 kcal/Mol

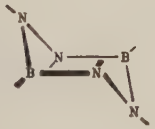
(d) C_2

ΔE = 31.4 kcal/Mol



(e) C_{2h}

ΔE = 27.4 kcal/Mol

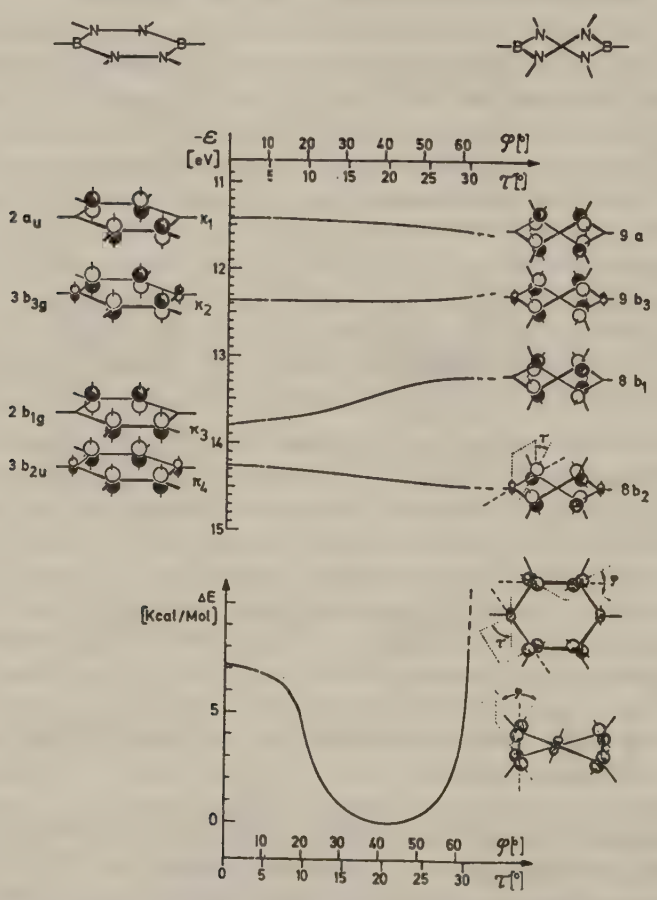


(f) C_i

ΔE = 45.4 kcal/Mol

Die optimale Twist-Form ($\varphi = 40^o$, $\tau = 20^o$) mit D_2-Symmetrie ist gegenüber planarem 6a um 7.1 kcal/Mol begünstigt, wie aus dem Korrelationsdiagramm zwischen Orbitalenergien $-\varepsilon_j$ und Gesamtenergiedifferenzen ΔE in Abhängigkeit der Verdrillungswinkel φ und τ aus Abb.10 entnommen werden kann.

Abb.10 EHT-Korrelationsdiagramm der Gesamtenergien E und π-Orbitalenergien ε_j von Hexamethyltetrazadiborin, 6a, bei unterschiedlichen Interplanarwinkeln φ und τ



Ohne das numerische Ergebnis überzubewerten*, scheint damit die zu erwartende Größenordnung einer Inversionsbarriere beim Übergang von einer in die energiegleiche andere Twistform über einen planaren Übergangszustand überraschenderweise reproduziert.

*Die Energiedifferenz ΔE = 7.1 kcal errechnet sich aus Absolutenergiewerten von E_{planar} = -28063.31 kcal/Mol und $E_{twisted}$ = -28070.41 kcal/Mol!

Einen strukturellen Beweis der Twist-Form als günstigste Konformation zumindest für den festen Zustand brachte eine Einkristallröntgenstrukturanalyse[71] am Dimethylaminoderivat, 6c, deren Ergebnis in Abb.11 festgehalten ist.

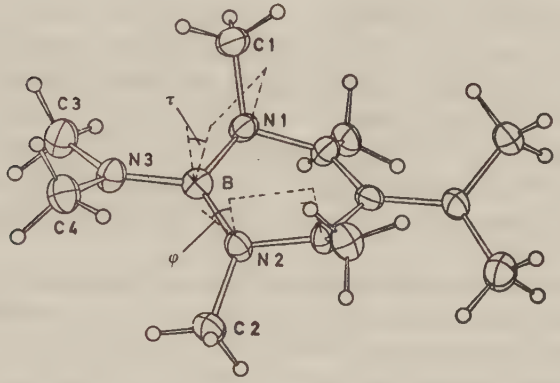


Abb.11 ORTEP-Plot der Molekülstruktur von 6c, ermittelt durch Einkristallröntgenstrukturanalyse[71]*

Trotz der zu erwartenden größeren "lone pair"- und sterischen Wechselwirkungen bleiben die Verdrillungswinkel mit $\varphi = 33.7^{\circ}$ und $\tau = 15.1^{\circ}$ gegenüber denen für die Methylverbindung 6a berechneten zurück und zeigen die Grenzen der durchgeführten Minimisierung auf. Nach neueren ab initio-Rechnungen[154] wäre für monomeres 6f (X = H) mit geringerer sterischer Belastung möglicherweise mit einer Einebnung des Ringgerüsts zu rechnen.

*Die wichtigsten Bindungslängen [pm] und -winkel [°] sind: BN(1) 142.2(3), BN(2) 143.2(3), BN(3) 143.0(3) N(1)N(1') 143.1(2), NC 144.3(3) - 145.5(3), HC 96.5(25) - 103.7(25); ∢ N(1)BN(2) 117.5(2), BN(1)N(1') 118.5(2), C(3)N(3)C(4) 112.7(2) (Standardabweichungen in Klammern).

Die Photoelektronenspektren der Tetrazadiborine $\underline{\underline{6x}}$ ($\underline{\underline{6a}}$ (X = Me), $\underline{\underline{6b}}$ (X = SMe), $\underline{\underline{6c}}$ (X = NMe_2), $\underline{\underline{6d}}$ (X = OMe), $\underline{\underline{6h}}$ (X = Cl) und $\underline{\underline{6i}}$ (X = Br)) zeigen im Bereich niedriger Ionisierungspotentiale IE_v (< 12 eV) fünf bis sieben meist gut aufgelöste Banden, von denen vier den π-Niveaus π_1- π_4 zugeordnet werden müssen. Sie werden teilweise überlagert von "lokalen" π_x-Orbitalen der Substituenten X.

EHT- und CNDO/S[31]-Rechnungen ergeben auf der Basis der für $\underline{\underline{6a}}$ ermittelten, günstigsten Twist-Struktur und ebenfalls nach EHT-Rechnungen optimierten Substituentenstellungen (für X = NMe_2, SMe und OMe[76]) die gleiche π-Orbitalsequenz (Abb.10 und 12). Für den modifizierten CNDO/S-Ansatz[6a,21a,70] findet man bei entsprechender Nullpunktskorrektur nach KOOPMANS'-Theorem ($-\varepsilon_j$-2 [eV]) auch eine gute numerische Übereinstimmung mit den gemessenen IE_v (Tab.10).

Schon ein einfacher LCBO-Ansatz ("Linear Combination of Bond Orbitals"), in dem zwei N_2BX-Bruchstücke zu $\underline{\underline{6x}}$-Molekülen unter doppelter NN-Verknüpfung kombiniert werden, ergibt bei symmetriegerechter Aufspaltung der Startorbitale* $\varepsilon_1'^{\pi}$ und $\varepsilon_2'^{\pi}$ die richtige π-Orbitalreihenfolge π_1 - π_4 (Abb.12) und gute Übereinstimmung der nach (28) berechneten negativen Orbitalenergien* $-\varepsilon_j$ mit den gemessenen Werten (Tab.10).

$$\varepsilon_{1,3}^{\pi} = \varepsilon_1'^{\pi} \pm \beta_1^{\pi} \qquad \varepsilon_{2,4}^{\pi} = \varepsilon_2'^{\pi} \pm \beta_2^{\pi} \qquad (28)$$

*Die Startorbitale $\varepsilon_1'^{\pi}$ und $\varepsilon_2'^{\pi}$ für das bindende (Symmetrie b_1) und nichtbindende (a_2)-Orbital des $(-NMe)_2BMe$-Bruchstücks (X = Me) ergeben sich bei Annahme symmetrischer Aufspaltung β_1^{π} und β_2^{π} aus dem PE-Spektrum von $\underline{\underline{6a}}$ mit β_1^{π} = 1/2 $\Delta_{1,3}^{PE}$ = 1.22 eV und β_2^{π} = 1/2 $\Delta_{2,4}^{PE}$ = 0.87 eV zu 8.05 bzw. 9.28 eV. Die Aufspaltung β_1^{π} und β_2^{π} wurde für alle Substituenten X beibehalten. Der induktive Einfluß von X auf die Startorbitale $\varepsilon_{1,2}'^{\pi}(X)$ ist in der Größe der Änderung des $IE_{v,1}$ (nichtbindendes a_2-Orbital, Knoten am Bor und Substituentenheteroatom) in 2-Chlor-, 2-Methylthio-, 2-Methoxy- und 2-Dimethylamino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin[82] gegenüber der Me-Verbindung als Referenzwert, berücksichtigt. Durch Einsetzen der verschiedenen $\varepsilon_{1,2}'^{\pi}(X)$ und β_1^{π} = 1.22 eV bzw. β_2^{π} = 0.87 eV in die Gleichungen (28) erhält man die in Tab.10 aufgenommenen Werte (LCBO, für ausführlichere Information s.Zit.[70]).

Tab.10 Berechnete und gemessene π-Ionisierungsenergien der Gerüstorbitale von Tetrazadiborinen, $\underline{\underline{6x}}$ [eV]

$\underline{\underline{6x}}$	π_1	π_2	π_3	π_4	$\Delta_{1,3}$	$\Delta_{2,4}$
$\underline{\underline{6a}}$ (x=Me)						
IE_v	6.83	8.41	9.28	10.15	2.45	1.74
EHT	11.51	12.85	13.35	14.42	1.84	1.57
CNDO/S[a]	6.98	8.36	9.30	9.98	2.32	1.62
LCBO[b]	(6.83)	(8.41)	(9.28)	(10.15)	(2.44)	(1.74)
$\underline{\underline{6h}}$ (x=Cl)						
IE_v	7.61	8.88	9.87	10.65	2.26	1.77
EHT	11.65	12.23	13.28	14.51	1.63	2.28
CNDO/S[a]	7.45	8.64	9.65	10.12	2.20	1.48
LCBO	7.61	9.19	10.05	10.93	(2.44)	(1.74)[c]
$\underline{\underline{6b}}$ (x=SMe)						
IE_v	7.29	8.19	9.32	10.61	2.03	2.42
EHT	11.59	12.14	13.25	14.14	1.66	2.00
CNDO/S[a]	7.09	8.04	9.37	10.40	2.28	2.36
LCBO	7.11	8.69	9.55	10.43	(2.44)	(1.74)[c]
$\underline{\underline{6d}}$ (x=OMe)						
IE_v	7.35	8.15	(8.98)	9.27	1.63	1.12
EHT	11.69	12.27	13.28	14.18	1.59	1.91
CNDO/S[a]	6.91	7.74	9.19	9.21	2.28	1.47
LCBO	6.89	8.47	9.33	10.21	(2.44)	(1.74)[c]
$\underline{\underline{6c}}$ (x=NMe_2)						
IE_v	7.09	8.76	8.98	9.83	1.89	1.07
EHT	11.65	12.30	13.28	14.40	1.63	2.10
CNDO/S[a]	7.01	8.16	9.19	10.09	2.18	1.93
LCBO	6.89	8.47	9.33	10.21	(2.44)	(1.74)[c]

a) $-\varepsilon_j - 2$ b) Bezugssystem c) Definition

Das Korrelationsdiagramm in Abb.12 zeigt insbesondere die Destabilisierung der NN-bindenden Orbitale π_3 und π_4 mit der Verdrillung, während sich π_1 und π_2 nur wenig ändern. Neben der schlechteren π-Überlappung in der NN-Bindung in der Twist-Form werden die

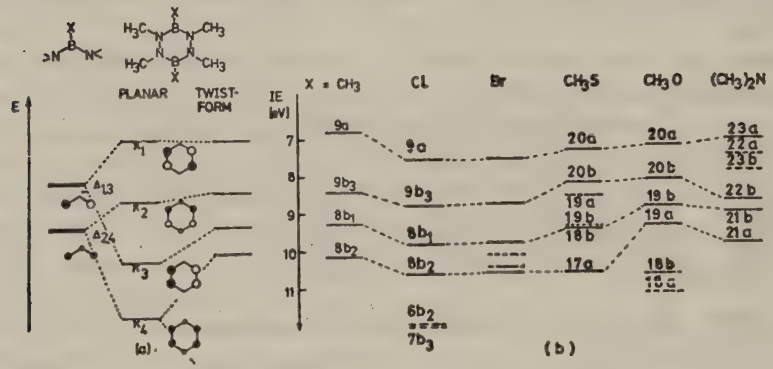


Abb.12 Qualitatives Schema der π-Wechselwirkung (a) und Korrelationsdiagramm der vertikalen Ionisierungsenergien (< 12 eV) der Gerüst-π-Orbitale von Tetrazadiborinen $\underline{\underline{6}}\underline{x}$ (b) ("lokale" π_x-Orbitale sind punktiert eingezeichnet)

tiefliegenden Orbitale π_3 und π_4 besonders durch starke σ,π-Mischung angehoben.

Die Korrelationen in Abb.12b lassen insgesamt einen nur geringen Einfluß der Substituenten X auf die Gerüstorbitale erkennen. Das ist wegen der kleinen Koeffizienten bzw. Knoten an den Boratomen (streng gültig nur für planare $\underline{\underline{6}}\underline{x}$) nicht anders zu erwarten.

Während induktiv wirkende Substituenten (X = Cl, Br) alle Orbitale π_1 - π_4 gleichmäßig beeinflussen, destabilisiert bzw. stabilisiert eine Wechselwirkung der $(\pm)\pi_x$-Orbitalkombinationen der Substituenten X = SMe < OMe < NMe_2 je nach Lage die symmetriegerechten Gerüstorbitale π_2 und π_4. Die Beeinflussung des π_1 und π_3 ist auch bei diesen Substituenten wiederum induktiver Natur, abgesehen von σ,π-Mischungen aufgrund endlicher Koeffizienten an den Boratomen durch Verdrillung.

Insgesamt werden die PE-Spektren von $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{x}}$-Molekülen in allen verwendeten Rechenverfahren (s. auch Zit.[70,154]) nur auf der Grundlage einer Molekülstruktur mit D_2-Symmetrie ausreichend gut reproduziert. In Verbindung mit der Strukturbestimmung an $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{c}}$[71] und NMR-spektroskopischen Befunden (Abs. 2.3.1.1.2)* erweist sich eine auf Modellrechnungen gestützte Interpretation der PE-Spektren erneut als aussagekräftige Hilfe zum Abschätzen von Molekülstrukturen.

Die Photoelektronenspektren der in Lösung bei Raumtemperatur ausschließlich dimeren Tetrazadiborine $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{f}}_2$ (X = H) und $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{g}}_2$ (X = F) (Abb.15) sind von denen analoger, monomerer Spezies $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{a}}$, $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{h}}$ und $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{i}}$ vollkommen verschieden und legen zusammen mit den Massenspektren (Abs. 2.3.3.1) das Vorherrschen des Dimeren auch in der Gasphase nahe. Da die Spektren in Abb.15 auch durch eine Überlagerung der monomeren und dimeren Spezies zustandekommen könnten und andererseits die Anzahl der Atome für eine rechnerische Behandlung nach EHT- und insbesondere CNDO/S-Verfahren zu groß erscheint, wird auf eine quantitative Interpretation verzichtet.

Bei Ersatz eines trigonalen Borzentrums durch ein gesättigtes C-Atom verändert sich das Photoelektronenspektrum der $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{x}}$-Derivate mit seinen gut abgesetzten vier π-Ionisationen π_1 - π_4 deutlich. In allen Tetrazaborinanbeispielen (Abb.16) ist die Bande ② nicht mehr aufgelöst. Auf eine Überlagerung von zwei Banden schließen wir aus einer gegenüber ① und ③ nahezu verdoppelten Intensität und einer deutlichen Schulter an der Bande ② bei grösseren Ionisierungsenergien beim Ringkohlenstoff-unsubstituierten Derivat $\underline{\underline{6}}'\underline{\underline{a}}$.
Die gegenüber Tetrazadiborinen größere Strukturvielfalt für $\underline{\underline{6}}'\underline{\underline{x}}$-Derivate durch unterschiedliche Hybridisierung der N-Atome und die denkbaren Überlagerungen im PE-Spektrum durch Ionisation von zwei oder mehreren verschiedenen Konformationen (Abs. 2.3.1.3) zwingen zu einer qualitativen MO-Betrachtung auf einfachster Basis. Übernimmt man die Bis(amino)boran-Startorbitale $\varepsilon_1'^{\pi}$ und $\varepsilon_2'^{\pi}$ (-8.05 und -9.28 eV) dem LCBO-Ansatz für Tetrazadiborine $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{x}}$ (X = Me, s.w.o.), so lassen sich in Umkehrung des dort verwen-

*Auch das kleine Dipolmoment von $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{c}}$, das mit μ = 0.7 Debye (in Benzol) unterhalb der Meßgenauigkeitsgrenze der verwendeten GUGGENHEIM[155]-Methode liegt, ist mit der im Festkörper gefundenen Struktur im Einklang.

deten Verfahrens mit den $IE_{v,1-3}$ des Tetrazaborinans $\underline{\underline{\underline{6'd}}}$ die Lagen und Symmetrien der 1,3-Diazapropan-Startorbitale unter der Annahme symmetrischer Aufspaltungen* $\Delta_{1,2}$ und $\Delta_{2,3}$ in etwa festlegen. Nach Abb.13 ergibt sich für die n_--Kombination der 1,3-Diazapropan Startorbitale ε''_1 = -8.12 eV, für die n_+-Kombination ε''_2 = -9.82 eV und somit eine Aufspaltung $\Delta_{n_+n_-}$ = 1.7 eV. Vergleicht man diese Werte mit literaturbekannten Auf-

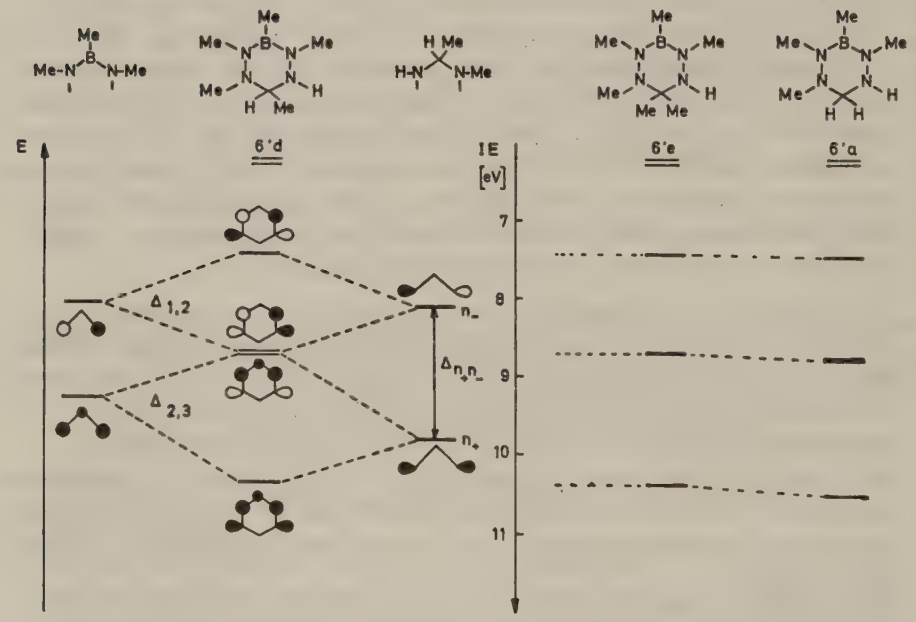


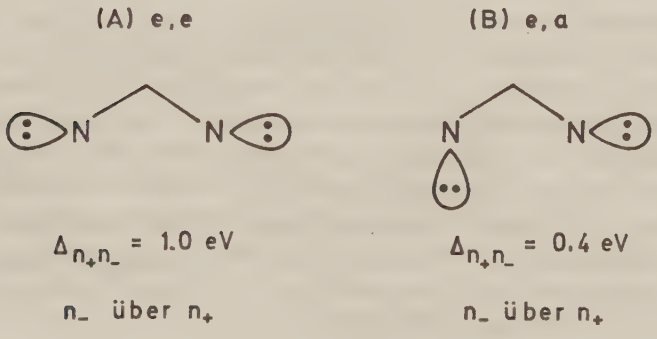
Abb.13 Qualitatives MO-Schema für Tetrazaborinane $\underline{\underline{\underline{6'x}}}$ nach einem LCBO-Ansatz und Korrelationsdiagramm der vertikalen Ionisierungspotentiale von $\underline{\underline{\underline{6'd}}}$, $\underline{\underline{\underline{6'e}}}$ und $\underline{\underline{\underline{6'a}}}$ (< 12 eV) (Orbitale als Projektionen auf die Papierebene)

*Eine symmetrische Aufspaltung um die Orbitalschwerpunkte (-8.08 eV für $\Delta_{1,2}$, -9.55 eV für $\Delta_{2,3}$) ist eine willkürliche Annahme. Gerade bei starker σ,π-Mischung, wie man sie für den vorliegenden Fall erwarten kann, erwachsen daraus möglicherweise Fehler, die sich in der n_+n_--Aufspaltung der 1,3-Diazapropan-Startorbitale niederschlagen (s.w.u.).

spaltungen für cyclische und bicyclische 1,3-Diamine[153f)], so läßt sich folgendes feststellen:

(i) Den mittleren Orbitalschwerpunkt der n_+- und n_--Kombination einiger 1,3-Diaminderivate entnimmt man deren PE-Spektren zu 8.2 eV, den des mit $\underline{\underline{6}}'\underline{\underline{d}}$ vergleichbaren 1,2,3-Trimethyl-1,3-diazacyclohexans speziell zu 8.22 eV[153f)]. Das Absinken dieses Wertes auf 8.97 eV um 0.75 eV muß für Tetrazaborinane erwartet werden. Durch den Schluß zweier NN-Bindungen wird die Lage der Startorbitale gegenüber carbocyclischen Derivaten induktiv beeinflußt. Aus gleichem Grunde hätte daher das Bis(amino)boran-Startorbital für Tetrazadiborine $\varepsilon_1^{'\pi}$ (= -8.05 eV) eine um 0.53 eV größere Ionisierungsenergie als das entsprechende a_2-Molekülorbital im 1,2,3-Trimethyl-1,3,2-diazaborolidin ($IE_{v,1}$ = 7.52 eV). Hinzu kommt für den vorliegenden Fall $\underline{\underline{6}}'\underline{\underline{d}}$ eine geringe Stabilisierung durch fehlende Methylsubstitution an einem der N-Atome gegenüber der Referenzverbindung aus der Literatur.

(ii) Die Aufspaltung der n_+- und n_--Kombination der Diazapropan-Startorbitale gerät mit $\Delta_{n_+n_-}$ = 1.7 eV zu groß. Je nach Stellung der "lone pairs" zueinander (s. (A) und (B)) finden NELSON und



BUSCHEK[153f)] durch "through space"- bzw. "through bond"-Wechselwirkung eine Aufspaltung von 1.0 oder 0.4 eV, in 1,3-Diazacyclohexanen speziell 0.4 eV. Für die Sechsringe weisen die Autoren

auf die Schwierigkeiten einer Zuordnung bestimmter Konformerer (e,e; e,a oder a,a) aufgrund von $\Delta_{n_-n_+}$-Werten hin, da die Verhältnisse in der Gasphase nicht mit den in Lösung bekannten[148] übereinstimmen müssen und die Größe der Aufspaltung $\Delta_{n_-n_+}$ für verschiedene Konformere durch EHT-Rechnungen nur unbefriedigend reproduziert wird. Daher sollte man auch aus dem großen $\Delta_{n_-n_+}$-Wert im vorliegenden Falle nicht unbedingt auf eine e,e-Stellung der "lone pairs" in $\underline{\underline{\underline{6'd}}}$ (s. auch S. 95, $\underline{\underline{\underline{6'd}}}$ (A) und $\underline{\underline{\underline{6'd}}}$ (B)) schließen, zumal sie im Widerspruch zu den für verschiedene Hexahydropyrimidine in Lösung gefundenen, bevorzugten a,a- bzw. e,a-Konformationen steht. Eher wahrscheinlich ist ein erheblicher Fehler im Betrag von $\Delta_{n_-n_+}$ verursacht durch die angenommene symmetrische Aufspaltung der Startorbitale. Nach dem MO-Schema in Abb.13 liegt die n_--Kombination über der n_+-Kombination. Das ist mit Zuordnungen anderer 1,3-Diaminoverbindungen aufgrund einer überwiegenden "through space"-Wechselwirkung im Einklang[153f].

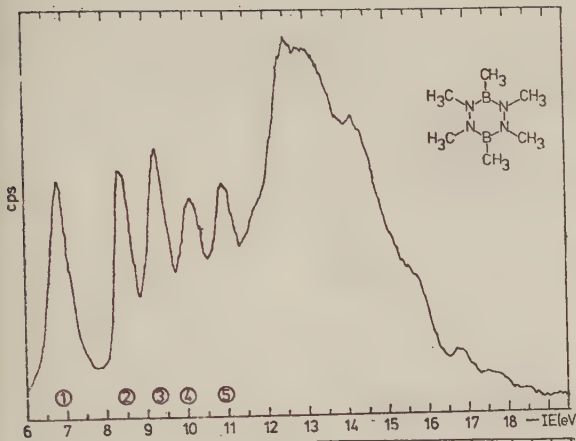
Die Aufspaltungen $\Delta_{1,2}$ = 1.31 eV und $\Delta_{2,3}$ = 1.62 eV aus dem PE-Spektrum von $\underline{\underline{\underline{6'd}}}$ und die nach Formel (29)[151]

$$\beta_{1,2} = \sqrt{(\varepsilon'^{\pi}_{1,2} - IE_{v1,2})(\varepsilon''_{1,2} - IE_{v1,2})} \qquad (29)$$

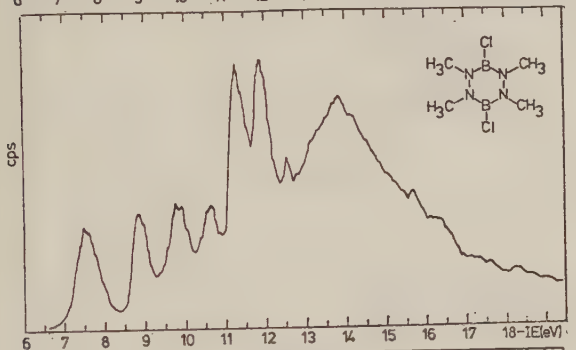
errechneten β-Werte (β_1 = 0.65 eV, β_2 = 0.76 eV) sind kleiner als die entsprechenden Werte beim Tetrazadiborin $\underline{\underline{6a}}$ (β_1^{π} = 1/2 $\Delta_{1,3}$ = 1.23 eV, β_2^{π} = 1/2 $\Delta_{2,4}$ = 0.87 eV) und zeigen, wie erwartet, die geringere Wechselwirkung der kombinierten Startorbitale. Sie ist aufgrund der zu vermutenden größeren Diederwinkel und Abstände (wahrscheinlich sp^3-hybridisierte CN_2-Stickstoffe) zwischen den lokalisierten nichtbindenden Stickstoffelektronenpaaren verständlich. Ringkohlenstoffsubstitution (Abb.13, $\underline{\underline{\underline{6'a}}}$ und $\underline{\underline{\underline{6'e}}}$) verändert die Orbitallagen nur wenig und kann damit wohl kaum größere strukturelle Veränderung hervorrufen.

Insgesamt scheint eine Zuordnung der ersten drei PE-Banden nach Abb.13 sinnvoll. Vorbehalte können erst mit guten Modellrechnungen bei besserer Strukturkenntnis der Tetrazaborinane ausgeräumt werden.

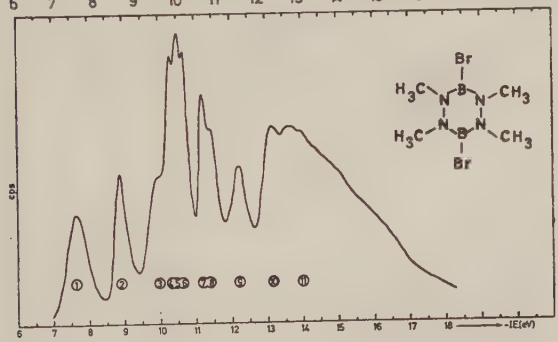
Abb.14
PE-Spektren monomerer Tetrazadiborine 6x



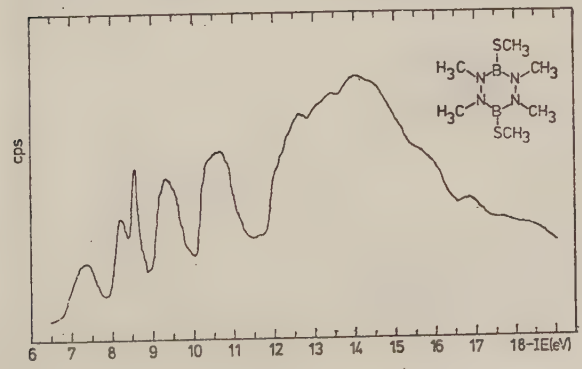
6a



6h

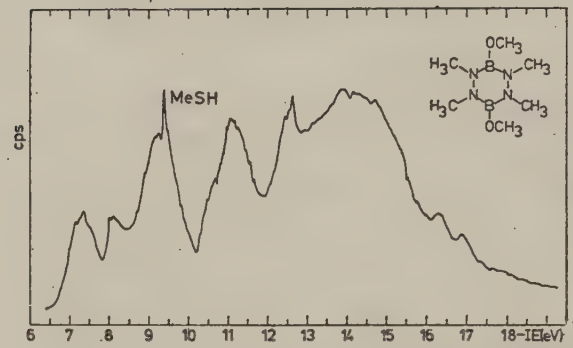


6i

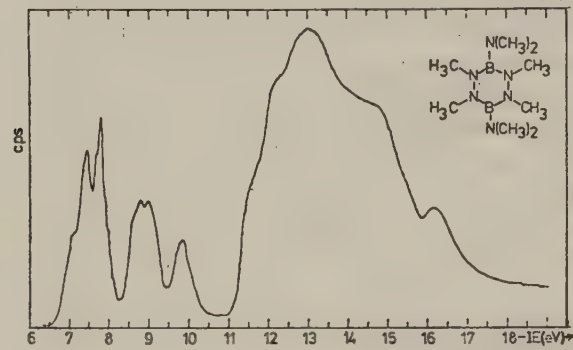


6b

Fortsetzung Abb.14



6d



6c

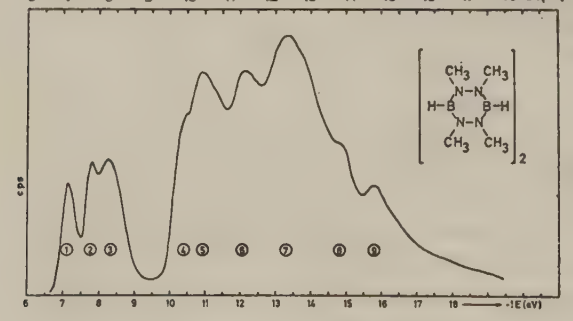
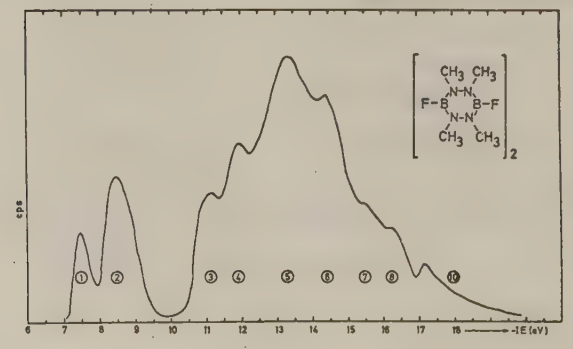


Abb.15
PE-Spektren dimerer Tetrazadiborine $\underline{6x}_2$

$\underline{6f}_2$



$\underline{6g}_2$

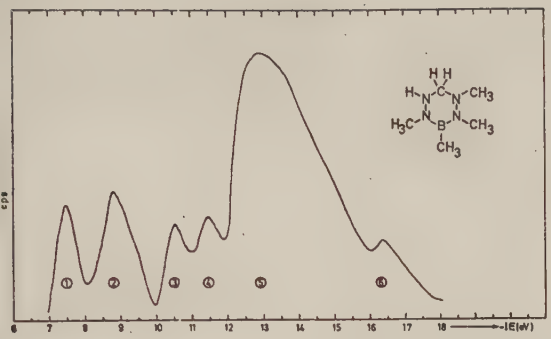
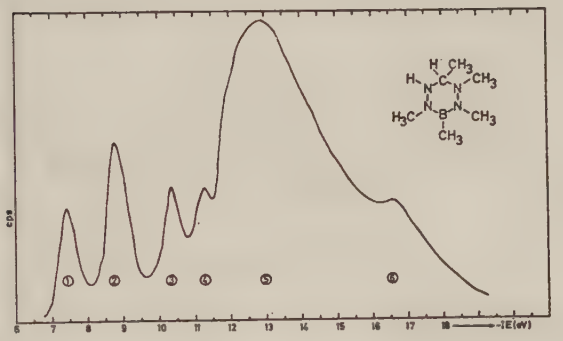
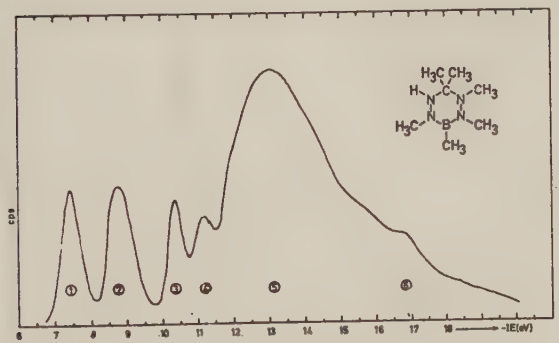


Abb.16
PE-Spektren der Tetrazaborinane 6'x

6'a



6'd



6'e

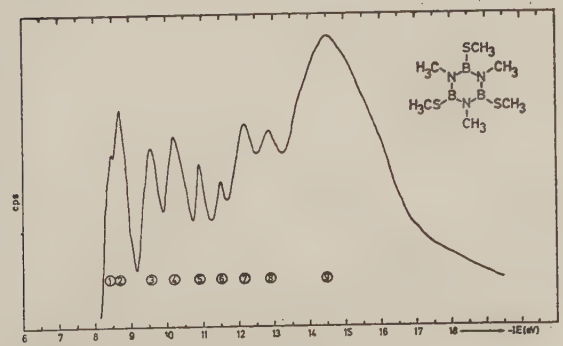


Abb.17
PE-Spektrum des 2,4,6-Tris-(methylthio)-1,3,5-trimethylborazins 1b

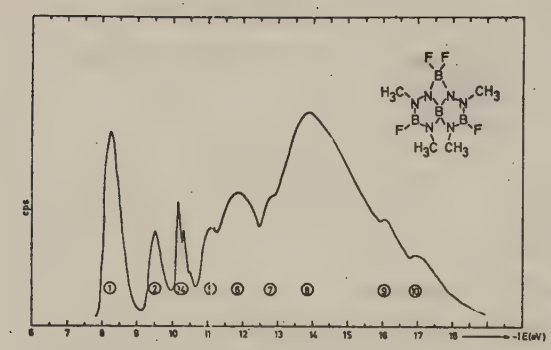


Abb.18
PE-Spektrum des dimeren Triazadiborolidins 5g$_2$

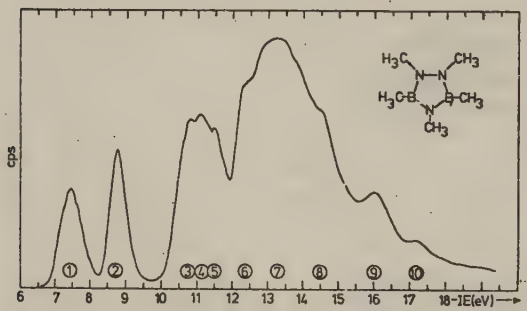
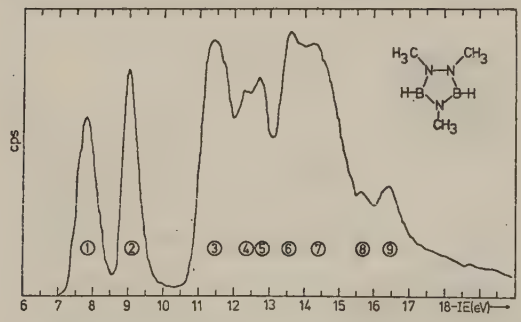
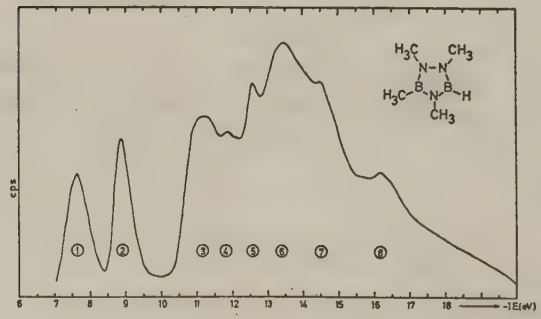


Abb.19
PE-Spektren von monomeren Triazadiborolidinen 5x und 5ax

5a

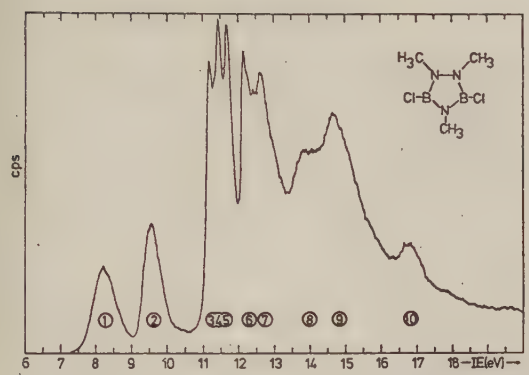


5f

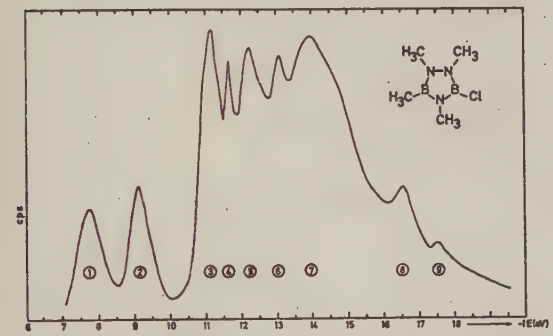


5af

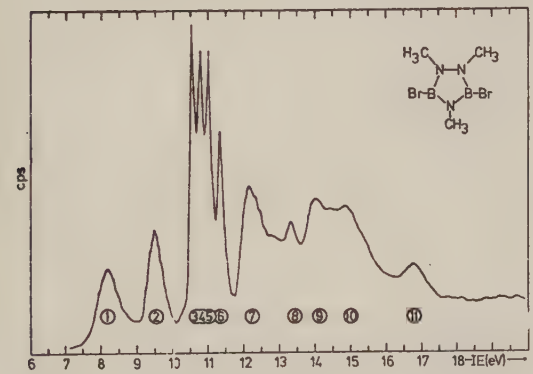
Fortsetzung Abb.19



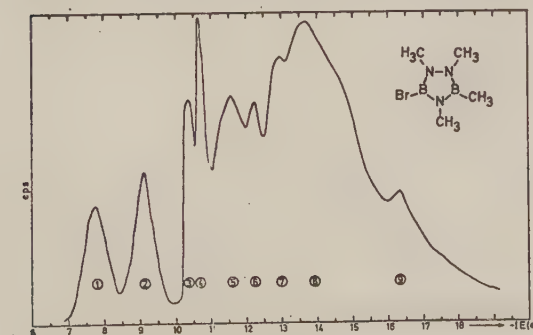
5h



5ah

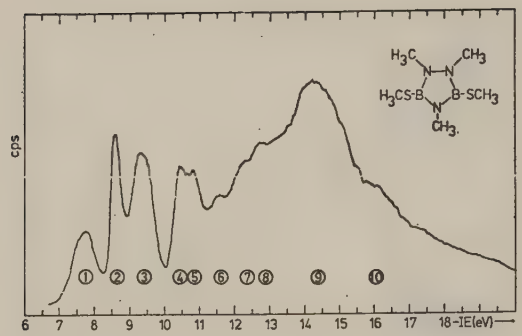


5i

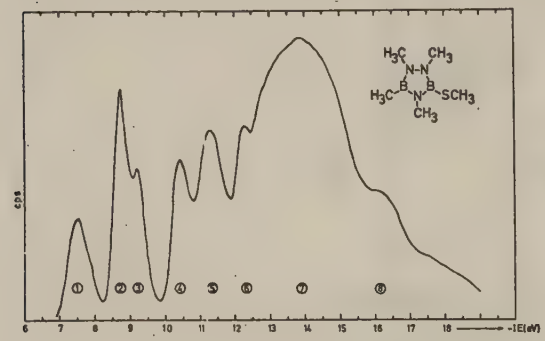


5ai

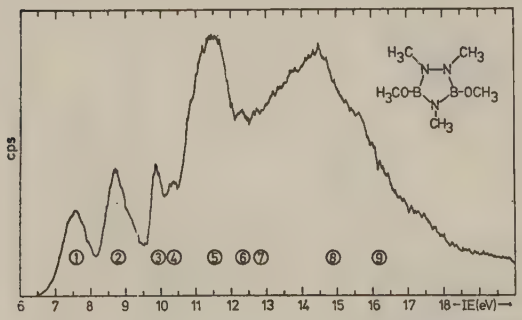
Fortsetzung Abb.19



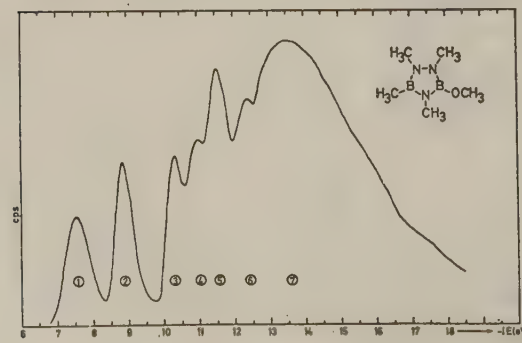
5b



5ab

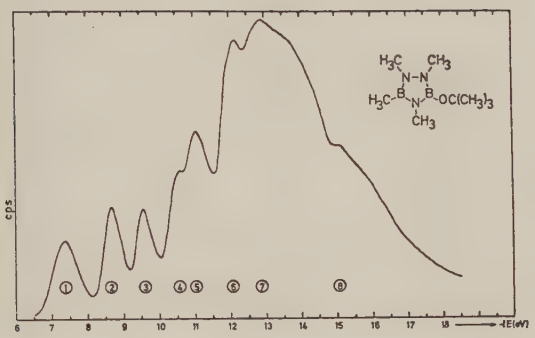


5d

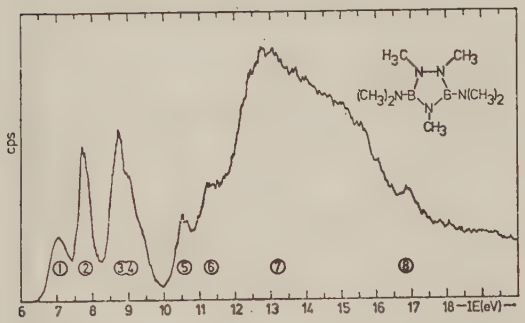


5ad

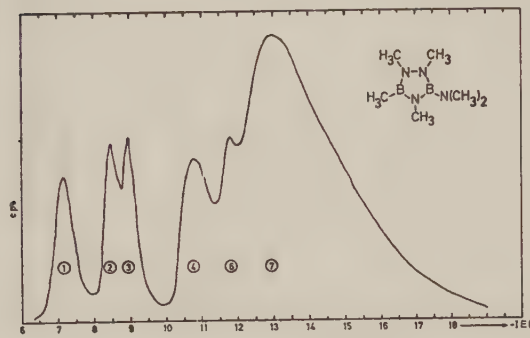
Fortsetzung Abb.19



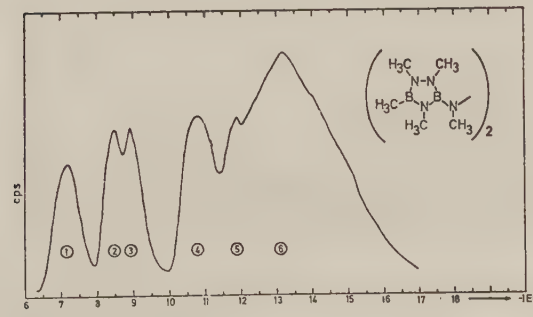
5ae



5c



5ac



5ak

Tab.11 Vertikale Ionisierungsenergien IE_v [eV] der monomeren ($\underline{\underline{6x}}$) und dimeren ($\underline{\underline{6x}}_2$) Tetrazadiborine

Nr.	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫
$\underline{\underline{6a}}$	6.83	8.41	9.28	10.15	10.93[a]	12.58	12.86	13.1	14.1	15.7	16.8	17.6
$\underline{\underline{6h}}$	7.61	8.88	9.67	10.65	11.33	11.92	12.54	13.84	15.8	16.4	17.3	
$\underline{\underline{6i}}$	7.65	8.87	9.95	10.30	10.48	10.64	11.17	11.42	15.20	13.1		
$\underline{\underline{6b}}$	7.39	8.19	8.56[b]	9.32	10.41	10.61	12.66	13.39	14.0	16.9	13.8	
$\underline{\underline{6d}}$	7.35	8.15	9.27	10.68	11.15	12.63	14.28	16.30	16.92			
$\underline{\underline{6c}}$	7.09	7.44	7.79	8.76	8.98	9.83	11.62	12.27	13.05	14.64	16.16	
$\underline{\underline{6f}}_2$	7.15	7.83	8.26	10.47	10.9	12.1	13.3	14.7				
$\underline{\underline{6g}}_2$	7.50	8.50	11.1	11.9	13.3	14.3						

Tab.12 Vertikale Ionisierungsenergien IE_v [eV] der Tetrazaborinane $\underline{\underline{6'x}}$ und des Borazins $\underline{\underline{1b}}$

$\underline{\underline{6'a}}$	7.44	8.8[c]	10.51	11.43	12.9	16.4			
$\underline{\underline{6'd}}$	7.43	8.73	10.35	11.29	13.2	16.6			
$\underline{\underline{6'e}}$	7.42	8.75	10.35	11.21	13.1	16.8			
$\underline{\underline{1b}}$	8.47	8.73	9.55	10.18	10.90	11.47	12.13	12.9	

Schultern bei a = 11.74, b = 8.94, c = Zentrum von 2 Banden

Tab.13 Vertikale Ionisierungsenergien IE_v [eV][a] der monomeren Triazadiborolidine 5x und 5ax und dimeren Triazadiborolidine $5g_2$ und $5ag_2$[b]

Nr.	X	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪
5a	Me	7.47	8.74	10.8	11.1	(11.5)	(12.4)	13.3	(14.5)	16.0	17.2	
5f	H	7.78	8.98	11.41	12.4	12.67	13.58	14.2	15.2	16.4		
5af	H	7.62	8.88	11.2	11.9	12.58	13.5	14,5	16.1			
5h	Cl	8.22	9.56	11.19	11.46	11.69	12.15	12.64	13.88	14.68	16.78	
5ah	Cl	7.78	9.13	11.14	11.53	12.22	13.1	14.0	16.5			
5i	Br	8.14	9.47	10.50	10.77	11.00	11.32	12.15	13.29	13.98	14.78	16.7
5ai	Br	7.75	9.10	10.37	10.68	11.53	12.27	12.98	13.6	16.3		
5b	SMe	7.74	8.59	9.30	10.42	10.74	11.56	(12.3)	(12.8)	14.3	16.1	
5ab	SMe	7.53	8.73	9.19	10.38	11.24	12.27	13.8	16.1			
5d	OMe	7.54	8.69	9.85	(10.4)	(10.9)	11.5	(12.3)	(14.52)	(16.8)		
5ad	OMe	7.55	8.83	10.31	10.97	11.52	12.38	13.7				
5ae	OBu^t	7.40	8.69	9.65	10.58	11.08	12.13	12.9	15.1			
5c	NMe_2	7.05	7.71	8.75	(8.9)	10.58	(11.4)	13.1	(16.8)			
5ac	NMe_2	7.18	8.45	8.94	10.76	11.79	13.0					
5ak	NMe-	7.20	8.52	8.91	10.8	11.9	13.2					
$5g_2$	F	8.25	9.50	10.12	10.30	(10.46)	11.08	11.8	13.8	16.0	16.9	
$5ag_2$	F	7.74	8.70	9.03	9.84	11.3	13.4					

a) Werte in Klammern beziehen sich auf Schultern, b) das $5ag_2$-Spektrum ist wahrscheinlich auf ein Monomer/Dimer-Gemisch zurückzuführen.

2.3.2.2 Triazadiborolidine 5x und 5ax sowie dimere Fluorderivate $5g_2$ und $5ag_2$

Die Abb.19 zeigt die He(I)-Photoelektronenspektren der symmetrisch und asymmetrisch B-substituierten Triazadiborolidine 5x und 5ax, die sich in der Regel durch zwei gut abgesetzte Banden bei niedrigen Ionisierungsenergien (<10 eV, Tab.13) auszeichnen. Deren Zuordnung gelingt nach verschiedenen Modellrechenverfahren, aufgrund von Substituenteneffekten und aus qualitativen Abschätzungen im Zusammenhang mit einer großen Zahl anderer 6π-Borheterocyclen (Ringatome N, O und S), wie jüngst in einer ausführlichen Arbeit[143] gezeigt werden konnte.
Danach ist für die am Bor symmetrisch substituierten Derivate 5x (C_{2v}) die erste Bande π_1 einer Ionisation aus einem π-Molekülorbital mit der Symmetrie a_2 zuzuordnen (Abb.20). Nur im Fall der Bis(Methylthio)- und Bis(dimethylamino)verbindungen 5b und 5c besitzen Substituenten "lokalisierte" Elektronenpaare vom π-Typ mit ähnlicher Ionisierungsenergie wie das Gerüstorbital π_2 (b_2), die zu Bandenüberlagerungen im PE-Spektrum führen. Wie bei den Tetrazadiborinen (Abs. 2.3.2.1) mischen die π_+- und π_--Kombinationen der Substituenten NMe_2, SMe, und OMe stark mit Gerüstorbitalen entsprechender Symmetrie und führen für NMe_2 und im geringeren Maße für SMe zur Anhebung von π_1 und Stabilisierung von π_2, während die Wechselwirkung mit der Methoxygruppe das energetisch günstiger liegende π_2 stark anhebt. Daraus resultieren die deutlich unterschiedlichen Aufspaltungen von π_1 und π_2 ($\Delta^{PE}_{1,2}$), die mit Ausnahme des Dimethylaminoderivats auch durch EHT-Rechnungen in ihrer Größe richtig vorhergesagt werden (Tab.14).

Tab.14 Gemessene und nach dem EHT-Verfahren berechnete π-Orbitalenergiedifferenzen $\Delta^{PE}_{1,2}$ und $-(\varepsilon_2-\varepsilon_1)$ [eV] für B-substituierte Triazadiborolidine 5x

X	Me	H	SMe	OMe	NMe_2	Cl
$\Delta^{PE}_{1,2}$	1.27	1.20	1.56	1.15	1.85	1.34
$-(\varepsilon_2-\varepsilon_1)$	1.22	1.18	1.53	1.22	1.32	1.24

Weit weniger einfach ist die Zuordnung des total bindenden Gerüstorbitals π_3 (b_2), das nach CNDO/S- und EHT-Rechnungen für alle 5x-Derivate im Bereich der höchsten σ-Gerüst- und σ- oder π-Substituentenionisationen (X = Me, Halogen und OMe) liegt (Abb.20). Die außerordentlich gute Übereinstimmung der nach dem CNDO/S-Verfahren berechneten Orbitalenergiewerte ($-\varepsilon_j-2$) mit beobachteten Ionisierungsenergien IE_v bis etwa 12 eV auf der Basis eines planaren Schweratomgerüsts* (Tab.15) veranlaßt uns unter Vorbehalten für die Methylverbindung 5a π_3 der Ionisation bei 11.5 eV zuzuordnen.

Tab.15 Ionisierungsenergien IE_v [eV] und Orbitalenergien $-\varepsilon_j-2$ [eV] von Triazadiborolidinen 5x

5x	①	②	③		④	⑤	⑥	⑦		⑧
5a	X = Me									
IE_v	7.47	8.74	(10.8)		11.1	(11.5)	(12.4)			
CNDO/S	7.73	8.93	10.38	11.07	11.22	11.71	12.36			
	$3a_2(\pi)$	$5b_2(\pi)$	$9b_1$	$11a_1$	$8b_1$	$4b_2(\pi)$	$10a_1$			
5f	X = H									
IE_v	7.78	8.98	11.41		12.4	12.67				
CNDO/S	7.85	8.95	10.95	11.58	11.94	11.98				
	$2a_2(\pi)$	$4b_2(\pi)$	$7b_1$	$9a_1$	$3b_2(\pi)$	$6b_1$				
5h	X = Cl									
IE_v	8.22	9.56	11.19		11.46	11.69	12.15	12.64		
CNDO/S	8.08	9.29	10.69		11.14	11.30	12.00	12.44	12.20	12.49
	$3a_2(\pi)$	$5b_2(\pi)$	$9b_1$		$11a_1$	$4b_2(\pi)$	$8b_1$	$10a_1$	$2a_2(\pi)$	$7b_1$
5b	X = SMe									
IE_v	7.74	8.59	9.30		10.42	10.74	(11.56)	(12.28)		(12.78)
CNDO/S	7.65	8.51	9.36	9.40	9.64	10.17	11.13	12.12		12.22
	$4a_2(\pi)$	$6b_2(\pi)$	$5b_2(\pi)$	$3a_2(\pi)$	$11b_1$	$13a_1$	$10b_1$	$12a_1$		$4b_2(\pi)$
5d	X = OMe									
IE_v	7.54	8.69	9.85		(10.4)	(10.9)	11.5	(12.3)		
CNDO/S	7.35	8.42	10.07		10.37	10.61	11.34	11.35	12.19	12.30
	$4a_2(\pi)$	$6b_2(\pi)$	$12b_1$		$5b_2(\pi)$	$12a_1$	$3a_2(\pi)$	$11a_1$	$11a_1$	$4b_2(\pi)$
5c	X = NMe_2									
IE_v	7.05	7.71	8.75		(8.9)	10.58	(11.4)		breit	
CNDO/S	7.27	8.01	8.13		8.83	10.86	11.20	11.40	11.59	12.20
	18b(π)	22a(π)	17b(π)		21a(π)	16b	20a	15b	19a(π)	18a

Werte in Klammern bezeichnen nicht vollständig aufgelöste Banden

*In Ermangelung von Strukturdaten wurden folgende Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] angenommen: NN 144, BN_H 142, BN_I 144, BC 156.9, CN 147, CH 109, NNB 110, NBN 103, BNB 114; NMe_2-Gruppen (tetraedrisch) auf den Winkelhalbierenden, für die in EHT-Rechnungen optimierten Substituentengeometrien vergl. Zit.[76].

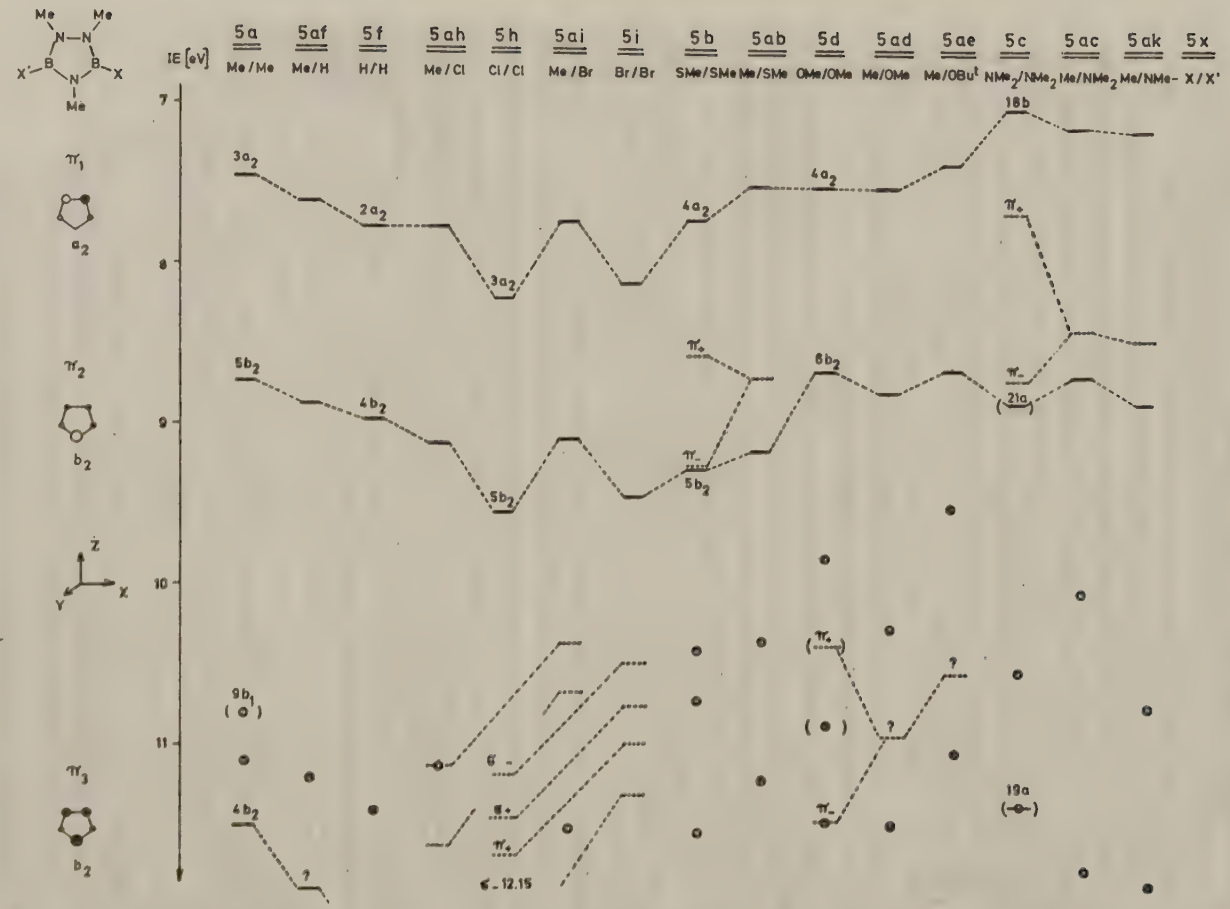


Abb.20 Korrelationsdiagramm der vertikalen Ionisierungsenergien (<12 eV) der Gerüst-π-Orbitale von Triazadiborolidinen 5x und 5ax ("lokale" n_X-Ionisationen sind punktiert, ein oder mehrere unaufgelöste σ-Orbitale = äfs Kreise gezeichnet)

Eine weitere Bestätigung der Orbitalzuordnungen für die symmetrischen Derivate 5x erfolgt durch die beobachteten Veränderungen in den PE-Spektren der asymmetrischen Verbindungen 5ax ($C_{2v} \rightarrow C_s$). Dem Korrelationsdiagramm in Abb.20 entnimmt man bei stufenweisem Ersatz der BMe-Gruppen von 5a durch X = H, Cl und Br eine Stabilisierung von π_1 und π_2 in gleicher Größe durch additive Inkremente (pro H 0.16 eV, Cl ~0.4 eV und Br 0.34 eV). Dies weist auf fast ausschließlich induktiven Einfluß der Halogensubstituenten auf π_1 und π_2 hin, während deren nichtbindende Elektronenpaare durch Mischung der entsprechenden Orbitalkombinationen (σ_+, σ_-, π_+, π_-) mit hochliegenden Gerüst-σ-niveaus und dem total bindenden π_3 in einen charakteristischen Satz von vier scharfen Banden aufspalten (Abb.19, 5h und 5i, vergl.[143]). Nach Übergang zur C_s-Symmetrie (5ah und 5ai) verbleiben -wie erwartet- zwei Banden geringerer Schärfe (überlagert von Gerüst-σ- und BMe-σ-Ionisationen), die ebenfalls "lokalen" Halogenionisationen zugeordnet werden müssen*.

Der Wegfall der $\pi_+\pi_-$-Aufspaltung von Substituenten-π-Ionisationen in 5ax-Derivaten bringt auch den endgültigen Nachweis der richtigen Zuordnung des π_2-Orbitals in den symmetrischen Verbindungen 5b (X = SMe) und 5c (X = NMe_2), das in deren PE-Spektren vollständig bzw. teilweise von n_x-Ionisationen überlagert wird. Für 5ab und 5ac erkennt man jeweils lediglich drei aufgelöste Banden (Abb.19), deren Zuordnung dem Korrelationsschema in Abb.20 entnommen werden kann. Die nahezu identischen PE-Spektren von 5ac und 5ak, insbesondere die fehlende Aufspaltung der Brückenhydrazinionisation in π_+ und π_- im Falle 5ak, sprechen für eine orthogonale Stellung der BN_3-Ebenen bezüglich der zentralen NN-Bindung. Gleiches gilt für das symmetrische Hexamethyldiborylhydrazin[18,154]**.

*Die gestrichelten Linien in Abb.20 (5ah → 5ai, 5h → 5i) deuten die gleichartige "Herkunft" der Banden an und beziehen sich nicht auf die nach CNDO/S-Rechnungen (Tab.15, Zit.[143]) getroffenen Zuordnungen für 5h. Mögliche Orbitalvertauschungen sind aufgrund der unterschiedlichen energetischen Lage durchaus denkbar und nicht berücksichtigt.

**Dieser Befund warnt vor einer Überstrapazierung des Isosteriebegriffs. Während Diborylhydrazine offensichtlich um die zentrale NN-Bindung verdrillt vorliegen, führt Acylsubstitution im Falle von 1,2-Diformylhydrazin zu einer Einebnung[96] (s.hierzu Diskussion auf S.46 und 51).

Auch eine schwache Verdrillung um die endocyclische NN-Bindung im Rahmen der geometrischen Möglichkeiten im Fünfring ist in Betracht zu ziehen. NÖTH und ULLMANN[156] finden in 2,4,6,8-Tetramethyl-3,7-dithia-1,5-diaza-2,4,6,8-tetraborabicyclo[3.3.0]-octan, einem bicyclischen Thiaanalogen von 5x, eine Verdrillung um die NN-Bindung um 18°. Ebenso legen die δ^{11}B-Werte bei NMe_2-, NMe-, OMe- und OBu^t-Substitution eine Abweichung der Fünfringe 5x und 5ax von der Planarität nahe (Abs. 2.3.1.1.2). Daher unternahmen wir eine einfache Abschätzung, ähnlich derjenigen für Tetrazadiborine (Abs. 2.3.2.1), für die Moleküle 5a (X = Me) und 5c (X = NMe_2) mit vermutlich unterschiedlicher Ladungsdichte im Ring. Nach EHT-Rechnungen liegt die Gesamtenergie E bei gleicher geometrischer Veränderung nach Abb.21 für 5a und 5c für die planaren Konformationen um 8 - 9 kcal (5a: 8.7, 5c: 8.1 kcal) unter

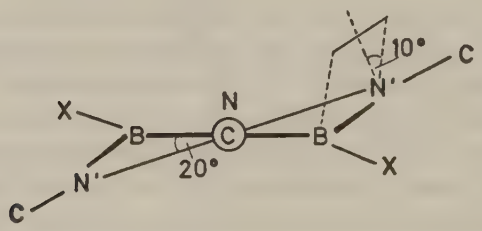


Abb.21 NEWMAN-Projektion (Schweratome) der EHT-Rechnungen zugrunde gelegten verdrillten Struktur für 5a (X = Me) und 5c (X = NMe_2); Abstände [pm]: NB 143, BN' 143, N'N' 144.4, alle NC 147, BX: NB 142, BC 157; Winkel [°]: NBN' 103, BNB 111.5, N'N'B 105.6, planare Umgebung um alle Atome N und B. Verdrillung der NMe_2-Gruppe 60° (wie im planaren Molekül[76])

derjenigen der nicht planaren Formen. Auch die Orbitalenergien sind bei der angenommenen Verdrillung nicht wesentlich verbessert (z.B. kein größeres $-(\varepsilon_2-\varepsilon_1)$ für 5c, s. Tab.14), sieht man von einer Vertauschung der $\pi_+\pi_-$-Folge der Substituenten-π-Ionisation von 5c ab, die aufgrund der geringen Energiedifferenz (0.2 eV) nicht verwun-

derlich ist*. Die spektroskopischen Befunde lassen sich also durch MO-Rechnungen auf EHMO-Basis und einfachen geometrischen Veränderungen in 1. Näherung nicht untermauern. Auf das Ergebnis von Strukturuntersuchungen** darf man gespannt sein.

Weitaus schwerwiegender als eine Verdrillung ist die "Störung" bei Übergang der monomeren Fluorderivate in die "anomalen" Dimeren $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{g}}_2$ und $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{ag}}_2$ (Abs. 2.2.2.3). Das PE-Spektrum von $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{g}}_2$ (Abb.18) weist gegenüber den monomeren Fünfringen eine 1. Bande mit verdoppelter Intensität und eine aufgespaltene 2. Bande (vermutlich Schwingungsfeinstruktur) auf. In Übereinstimmung mit den massenspektrometrischen Befunden (Abs. 2.3.3.2) darf auf ein dimeres Molekül in der Gasphase geschlossen werden. Noch komplizierter scheinen die Verhältnisse beim nicht abgebildeten $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{ag}}_2$-Spektrum ($IE_v$-Werte s. Tab.13), wo zusätzliche Banden bei niedrigen Ionisierungsenergien mit stark unterschiedlicher Intensität auf ein Monomer-Dimer-Gemisch in der Gasphase hinweisen. Eine Zuordnung soll wegen des erheblichen Rechenzeitaufwandes wiederum unterbleiben.

Der Einfluß verschiedener Substitution am Bor auf die Photoelektronenspektren von $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{x}}$- und $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{x}}$-Systemen ist aufgrund der kleinen Koeffizientenbeträge am Bor nur gering. Zwischen Triazadiborolidinen und Tetrazadiborinen lassen sich keine tiefgreifenden systematischen Unterschiede feststellen. So liegen die "lone pair"-Ionisationen der Substituenten in beiden Systemen annähernd an der gleichen Stelle. Lediglich für OMe, SMe und NMe_2 ist erwartungsgemäß[25] eine in dieser Reihenfolge ansteigende π-Wechselwirkung mit den Ringen festzustellen, die zur teilweisen Delokalisierung der n_x-Orbitale führt.

Einfache Strukturabschätzungen nach dem EHMO-Modell lassen, zusammen mit Befunden an anderen Borheterocyclen***, die in der organischen Chemie altbewährte Hückel$(4n+2)\pi$-Regel für ad hoc-Aussagen auch im Bereich der Bor-Stickstoff-Heterocyclen nützlich erscheinen.

---

*Das CNDO/S-Verfahren reproduziert die richtige Sequenz der Aufspaltung (π_+ über π_-, s. Abb.20), nicht jedoch ihre Größe $\Delta^{PE}_{\pi_+\pi_-}$ = 1.04 eV (ber. 0.12 eV) befriedigend für planares $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{c}}$ (Tab.15).

**Eine Tieftemperaturröntgenstrukturanalyse von $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{a}}$ ist gerade in Arbeit[158].

***Siehe diesbezüglich Zit.[70,76] und loc.zit.. In einer eben beendeten Tieftemperaturröntgenstrukturanalyse[158] erweist sich auch 2,3,4,5-Tetramethyl-1-thia-3,4-diaza-2,5-diborolidin im Gegensatz zum zit. Bicyclus[156] (8π-Elektronen!) als planar.

2.3.3 Massenspektren

Molekülionen $M^{\cdot+}$ sind Basispeaks in nahezu allen Ringverbindungen $\underline{\underline{5}}\underline{x}$, $\underline{\underline{5}}\underline{ax}$ und $\underline{\underline{6}}\underline{x}$ und erleichtern damit die massenspektrometrische Molmassebestimmung in der Gasphase wesentlich. Zudem sind charakteristische Isotopenmuster durch die Elemente Bor, Chlor, Brom und Schwefel im Vergleich mit den berechneten willkommene "analytische Wegweiser". Die Fragmentierungen der Heterocyclen sind nicht durch die unterschiedliche Borsubstitution geprägt, da die Bildungstendenz cyclischer Boreniumkationen nur gering ist[21a,69]. Im wesentlichen kann daher auf die Ausführungen für B-methylierte Vertreter[18] verwiesen werden, wenn auch mögliche Abspaltungen im Substituentenbereich (NMe_2, SMe, OMe) die Massenspektren zusätzlich komplizieren. Vor allem die geringe Anzahl metastabiler Peaks ist Hindernis für eine genaue Zuordnung aller Massenbruchstücke, von denen die wichtigsten im folgenden lediglich summarisch genannt seien.

2.3.3.1 Tetrazadiborine

Bei monomeren Tetrazadiborinen $\underline{\underline{6}}\underline{x}$ ist das Molekülradikalkation $M^{\cdot+}$ mit Ausnahme der 1,2,4,5-Tetraphenyl-3,6-dimethylverbindung, $\underline{\underline{6}}\underline{u}$ (Basispeak: M-182, 2 NPh) Basispeak*. Neben starken (M-15)-Massenbruchstücken führt der Hauptzerfall (für X = Hal bis ~100%) unter Ringverengung zum Fünfring (M-29), eine Reaktion, die ja auch außerhalb des Massenspektrometers bei der Thermolyse von Tetrazadiborinen abläuft (Abs. 2.2.1.2). Ausgehend vom (M-29)-Tochterion schließen sich Fragmentierungen an, die sich von denjenigen der Triazadiborolidine kaum unterscheiden (s. daher Abs. 2.3.3.2).

Für dimere Tetrazadiborine $\underline{\underline{6}}\underline{f}_2$, $\underline{\underline{6}}\underline{g}_2$ und $\underline{\underline{6}}\underline{h}_2$ ist das monomere Molekülion $M/2^{\cdot+}$ Basispeak. Während für $\underline{\underline{6}}\underline{f}_2$ (X = H) und $\underline{\underline{6}}\underline{g}_2$ (X = F) auch M^{+} (~3%) auftreten, sprechen bei $\underline{\underline{6}}\underline{h}_2$ (X = Cl) nur Massenbruchstücke größer $M/2^{\cdot+}$, kleiner $M^{\cdot+}$ für einen geringen Dimerenanteil in der Gasphase. Sie lassen sich aufgrund der geringen Intensität nicht näher zuordnen.

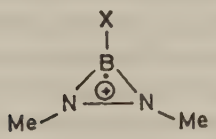
*Die große Stabilität der Radikalkationen, zusammen mit einer im Durchschnitt geringen 1. Ionisierungsenergie der $\underline{\underline{6}}\underline{x}$-Derivate (s. Abs. 2.3.2.1) machen diese Verbindungsklasse der ESR-spektroskopischen Untersuchung zugänglich, die derzeit von H.BOCK et al. an der Universität Frankfurt ausgeführt wird. Farbreaktionen der Tetrazadiborine und Triazadiborolidine mit Lewissäuren des Bors (Vers.[21a,b],[22a,b],[28a,b] und [31b]) und TCNE sind vermutlich ebenfalls auf Oxidationen zu Radikalkationen zurückzuführen (s. auch Zit.[18]).

Im Gegensatz zu Tetrazadiborinen zerfallen Tetrazaborinane, $\underline{\underline{\underline{6'x}}}$ nicht unter Abspaltung eines Teilchens mit der Masse 29, sondern fragmentieren hauptsächlich in Umkehrung ihrer Bildung unter Austritt des entsprechenden Hydrazons.

2.3.3.2 Triazadiborolidine

Im Unterschied zu Tetrazadiborinen sind die Molekülionen der Triazadiborolidine (Basispeaks, mit Ausnahme von $\underline{\underline{\underline{5ae}}}$ (M-56) und $\underline{\underline{\underline{5ak}}}$ ($M/2^+$)) von (M-1)-Ionen unterschiedlicher Stärke überlagert. Das richtige Isotopenmuster entnimmt man daher besser dem (M-15)-Ion, das je nach B-Substituent 15 - 85% ausmacht. Hinweise auf die große Stabilität von $M^{\cdot+}$ sind die Bildung doppelt geladener Molekülionen M^{2+}, die bei Tetrazadiborinen fehlen, und eine breite Palette von Tochterionen ausgehend von $M^{\cdot+}$. Eine Fragmentierung verläuft offenbar unter Ringverengung zum Vierring $(XBNMe)_2$ (M-29, ~20%) und nach Methylgruppenabspaltung und erneutem Austritt eines Teilchens mit der Masse 29 zum Schlüsselbruchstück $XB{=}N{\overset{+}{=}}BX$. Ob das Bruchstück mit der Masse (M-30, ~20%) als (M'-1) des Vierrings aufzufassen ist oder durch eine Äthan-Abspaltung aus dem Molekülion $M^{\cdot+}$ entsteht, läßt sich aufgrund der spärlichen metastabilen Peaks geringer Intensität nicht zweifelsfrei entscheiden. Letzteres könnte jedoch nach weiterem Austritt von N_2, zusammen mit konkurrierender Azomethan- oder Formaldehydmethylhydrazon-Abspaltung (Masse 58) vom Molekülion das Auftreten von Diborylamin-Bruchstücken großer Intensität erklären. Diese verlieren dann möglicherweise erneut eine Methylgruppe und bilden das Schlüsselbruchstück $XB{=}N{\overset{+}{=}}BX$. Des weiteren wurden Abspaltungen von XB=NMe aus dem Molekülion $M^{\cdot+}$ beobachtet.
Für die "anomalen" dimeren Fünfringe $\underline{\underline{\underline{5g}}}_2$ und $\underline{\underline{\underline{5ag}}}_2$ sind die M/2-Ionen Basispeaks. In beiden Fällen tritt $M^{\cdot+}$ (~5%) auf; der Zerfall zum Monomeren ist von starken metastabilen Peaks begleitet. Für $\underline{\underline{\underline{5ag}}}_2$ ist eine Umlagerung zum Monomeren (F- und -NMe-Wanderung) auch schon vor der Ionisation in der Gasphase wahrscheinlich. Während sich bei $\underline{\underline{\underline{5g}}}_2$ das Verhältnis $M/2^+ : M^+ : (M^{\cdot+}/2)^2/M^+$ bei Übergang zu Nieder-eV-Spektren (20 eV, 15 eV, 12 eV) nicht ändert, wächst die Intensität von $M/2^+$ bei $\underline{\underline{\underline{5ag}}}_2$ gegenüber M^+ (metastabiler Peak sehr schwach). Nicht näher zugeordnete Haupt-

bruchstücke bei höheren Massen als $M/2^+$ sind (M-59) und (M-73) für beide Moleküle.
Das CS_2-Einschiebungsprodukt in 6c, 5" fragmentiert, ähnlich den Tetrazaborinanen, unter CS_2-Abspaltung. Das dabei entstehende BN_2-Bruchstück (wahrscheinliche Struktur D), das in geringerer Intensität auch bei Fragmentierungen von Triazadiboro-



D

lidinen und Tetrazadiborinen auftritt, verliert weitere Methylgruppen, H-Atome oder CH_2-Einheiten unter Ausbildung mesomer stabilisierter Kationen, wobei der Substituent X (= NMe_2) mit einbezogen wird.

3 Experimenteller Teil

3.1 Allgemeine Arbeitsmethoden

Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Verwendete Lösungsmittel waren über $LiAlH_4$ (Et_2O), dri-Na[116] (CH_2Cl_2, PhCl, $C_6H_4Cl_2$), K (Benzol) und Na (Pentan, Hexan) nach bekannten Verfahren absolutiert. Hydrazine, Hydrazone (s. Abs. 3.2) und Pyridin wurden über zerriebenem CaH_2 getrocknet und die gasförmigen Amine über ein 50 cm langes KOH-gefülltes Rohr auskondensiert.

In Kondensationsreaktionen freigewordenes Methylmercaptan wurde durch Fällen als $Pb(SMe)_2$ aus Ammoniumacetat-gepufferter, wässriger Blei(II)acetat-Lsg. und anschließender Umsetzung mit Bromboranen in Mercaptoborane (s. Abs. 3.2) überführt. Kleine Mengen und Reaktionsrückstände wurden durch Oxidation mit frisch bereiteter ca. 5% Brom-Methanol-Lösung vernichtet.

Die C,H,N-Analysen wurden elementaranalytisch im Mikrochemischen Labor des Anorganischen Instituts bestimmt. Unvollständige Verbrennung ergab in der Regel zu tiefe C- und N-Werte. In Fällen größerer Abweichung ist die chemische Zusammensetzung einzelner Präparate durch Synthese nach zwei unabhängigen Verfahren und durch ^1H- und ^{11}B-NMR-Spektroskopie gesichert. Nach Aufschluß mit wässriger H_2SO_4 bzw. HNO_3 wurden B-Werte über die Mannitoborsäure alkalimetrisch und Halogenwerte potentiometrisch bestimmt.

3.2 Ausgangsverbindungen

Als Handelspräparate standen zur Verfügung: BBr_3, $BF_3 \cdot OEt_2$, MeHN-NHMe·2HCl, Me_2NNH_2, $MeHNNH_2$, PhHNNHPh, Me_3SiCl, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, PCl_3, $SnCl_4$, SbF_3, 2 m Bu^tLi/Hexan, 1.5 m Bu^nLi/Hexan, $LiAlH_4$, LiH und als wasserfreie Gase in Stahlflaschen $MeNH_2$, Me_2NH, MeSH, BCl_3 und BF_3.

Im Arbeitskreis standen zur Verfügung:
2,4,6-Tribrom-1,3,5-trimethylborazin 1i, $PhBCl_2$, $PhB(NMe_2)_2$ und BMe_3. Für die Überlassung von MeLi in Et_2O, $B(NMe_2)_3$ und $B(NHMe)_3$ danken wir H.FUSSTETTER. $H_2C{=}N{-}N(SiMe_3)_2$ stellte dankenswerterweise G.HÜBLER zur Verfügung.

Nach Literaturvorschriften wurden erhalten:
durch Umsetzung von $Pb(SMe)_2$ mit BBr_3 bzw. $MeBBr_2$ $B(SMe)_3$ [132] und $MeB(SMe)_2$ [52,53,140], durch Komproportionierung $PhBCl(NMe)_2$ [118], $ClB(NMe_2)_2$ [134], aus letzterem mit Lithiumhydrid $HB(NMe_2)_2$ [135], Me_2BBr [136] und $MeBBr_2$ [137] aus BBr_3 und $SnMe_4$ [139].

MeHNNHMe entstand durch Freisetzen der Base aus käuflichem Dihydrochlorid mit festem KOH und über $PhCONHNHCOPh$ nach [138]. Die Hydrazone $MeHC=N-NMeH$ und $MeHC=N-NMe_2$ [95] wurden aus den entsprechenden Ketoverbindungen mit Methylhydrazin bzw. 1,1-Dimethylhydrazin nach [111], $H_2C=N-NMeH$ [92] durch Thermolyse von Na^+ $PhSO_2N-NMe_2^-$ gewonnen. Die übrigen Ausgangsverbindungen (Me_2BNMe_2, $[F_2BNMe_2]_2$) entstanden als Beiprodukte in den durchgeführten Versuchen und wurden nach entsprechender Reinigung eingesetzt.

3.3 Aufnahme der Spektren

NMR

^{1}H-NMR-Spektren wurden auf einem VARIAN EM 360- (Ausgangsprodukte, Routinespektren) und einem VARIAN A60A-NMR-Spektrometer (gereinigte Endprodukte, Reaktionslösungen, Hoch- und Tieftemperaturspektren) aufgenommen. Wenn nicht anders vermerkt, diente CH_2Cl_2 als Lösungsmittel und TMS als interner Standard. Zur Aufnahme von ^{11}B-, ^{19}F- und ^{14}N-NMR-Spektren stand uns ein VARIAN HA 100-Gerät zur Verfügung (^{11}B: Resonanzfrequenz 32.1 MHz, Standard ext. $BF_3 \cdot OEt_2$; ^{19}F: 94.1 MHz, int. $FCCl_3$ (als LM); ^{14}N: 7.226 MHz, ext. $NaNO_3/H_2O$; statisches Magnetfeld 2390 Gauß). Die Auswertung der Spektren der schweren Kerne erfolgte nach der Seitenbandtechnik.

Alle chemischen Verschiebungen δ gegenüber dem Standard nach tiefem Feld tragen ein positives Vorzeichen und sind in ppm angegeben. Dahinter finden sich gerundete ganze Zahlen für die Flächenverhältnisse, bzw. die üblichen Buchstabensymbole für Aufspaltungen der einzelnen Signale in runden Klammern. Die He(I)-Photoelektronenspektren wurden mit einem PERKIN-ELMER PS 18-Photoelektronenspektrometer aufgenommen und intern mit Xe und Ar geeicht. Zur Auswertung wurden 3 - 6 Spektren einer Verbindung herangezogen, die unter ähnlichen Bedingungen aufgenommen waren. Die im Zusammenhang mit den

PE-Spektren durchgeführten MO-Rechnungen wurden an der TELEFUNKEN-Rechenanlage TR 440 im Leibniz-Rechenzentrum München durchgeführt. Massenspektren zur Molekulargewichtsbestimmung in der Gasphase wurden mit einem VARIAN CH 7 - Gerät bei 70, 20 und 15 eV aufgezeichnet. Zur Molmassebestimmung in $HCCl_3$-Lösung ($\underline{\underline{5}}g_2$ und $\underline{\underline{5}}a_2$) diente ein HEWLETT PACKARD 301A Vapor-Pressure Osmometer. Das Dipolmoment von $\underline{\underline{6}}c$ wurde nach der GUGGENHEIMschen Methode in Benzol mit einem Dipolmeter vom Typ DM 01 der WTW bestimmt.

IR-Spektren (einzusehen im Anorg. Inst. der Univ. München) registrierte ein PERKIN ELMER IR-Spektrometer 325 von KBr-Presslingen (Feststoffe) oder Kapillarfilmen (Flüssigkeiten).

3.4 Beschreibung der Versuche

Versuch [1]

Darstellung von Hexamethyl-1,2,4,5-tetraza-3,6-diborin, 6a, durch Umsetzung von $MeB(SMe)_2$ mit 1,2-Dimethylhydrazin im Molverhältnis 1 : 1 [10,18]*

Unter ständigem Rühren tropfte man im Verlaufe einer halben Stunde 6.20 g (103.1 mmol, 7.5 ml) 1,2-Dimethylhydrazin in 40 ml Et_2O zu 12.38 g (103.1 mmol) Bis(methylthio)methylboran in 60 ml Et_2O und kühlte dabei die Reaktionsmischung auf -60°C. Der gegen Ende des Zutropfens ausgefallene farblose Niederschlag wurde durch Erwärmen auf 0°C in Lösung gebracht und anschließend die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur im Vakuum von freigesetztem Methylmercaptan und Lösungsmittel befreit. Eine 1. Fraktion von ca. 2 g kondensierte bei 0.05 Torr und RT in eine auf -60°C gekühlte Falle und enthielt 6a, das mit etwa 11% 5a verunreinigt war. Nach Wechsel der Vorlage kondensierten bei einem Druck von 10^{-3} Torr 6.34 g (37.8 mmol, 73%) reines 6a, das in seinen physikalischen und spektroskopischen Daten (δ^1H: 2.72(2), 0.11ppm (1), δ^{11}B: 32.2ppm) mit den in [18] erhaltenen identisch war. Der Rückstand der Kondensation betrug etwa 0.35 g.
Die farblose Flüssigkeit 6a war in organischen Lösungsmitteln gut löslich und bei entsprechender Reinheit bei -20°C einige Monate haltbar. Vor der Verwendung für Thermolysereaktionen (s. Abs. 2.2.1.2) wurde sie erneut umkondensiert.

Versuch [2a]

Darstellung von 3,6-Bis(methylthio)-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,5-tetraza-3,6-diborin, 6b, durch Umsetzung von $B(SMe)_3$ und 1,2-Dimethylhydrazin im Molverhältnis 1 : 1

Unter Eiskühlung tropfte man zu 15.27 g (100.4 mmol) $B(SMe)_3$ in 60 ml Et_2O unter Rühren eine Lsg. von 6.0 g (100 mmol) 1,2-Dimethylhydrazin in 40 ml Et_2O und rührte anschließend noch 2.5 h bei RT. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Methylmercaptans im Vakuum wurde der feste Rückstand in ein durch eine Umwälzpumpe mit Aceton-Trockeneismischung auf -40°C gekühltes Rohr sublimiert.

---

* Genaue Einhaltung der Arbeitsvorschrift garantiert maximale Ausbeute an 6a und nur geringe Bildung des Pentamethyltriazadiborolidins 5a.

Man erhielt bei 70-80°C/10^{-3} Torr 7.9 g (34 mmol, 68%) farbloses, eisartiges 6b, das in organischen Lösungsmitteln gut löslich war und daraus bei tiefen Temperaturen umkristallisiert werden konnte. Unter Ausschluß von Feuchtigkeit war es bei RT längere Zeit stabil.

$C_6H_{18}B_2N_4S_2$ (232.0)

Fp. 45 - 47°C (subl.) 52°C (umkrist.)
Sublp. 70 - 80°C/10^{-3} Torr
Molmasse: gef. m/e 232 (^{11}B)

Analysen:

ber.	C 31.07	H 7.82	B 9.32	N 24.15
gef.	C 30.42	H 7.72	B 9.25	N 24.23

Versuch [2b]

NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsprodukte von $B(SMe)_3$ und MeNHNHMe in verschiedenen Molverhältnissen

Analog der Darstellung von 6b (Vers.[2a]) wurde $B(SMe)_3$ in CH_2Cl_2 bzw. Et_2O vorgelegt und tropfenweise bei 0°C mit einer 1,2-Dimethylhydrazinlsg. in CH_2Cl_2 oder Et_2O versetzt. ^{1}H-NMR-Spektren bei Molverhältnissen von ca. 10:1, 4.4:1, 2:1 und 1:1 zeigten in beiden Lösungsmitteln übereinstimmend nur Signale für 6b (δ^1H 2.86(2), 1.96ppm (1)), $B(SMe)_3$ (δ^1H 2.32ppm) und MeSH (δ^1H 2.05 D (3), 1.26ppm Q (1), $^3J_{HCSH}$ 7.5 Hz, CH_2Cl_2-Lsg., in Et_2O-Lsg. verschwindet gelegentlich die Kopplung).
Verunreinigungen mit Signalen bei 3.07 M (1), 2.74 (1) und 2.20ppm (2) machten weniger als 10% des Gesamtintegrals aus, unabhängig vom Verhältnis der Komponenten.

Versuch [2c]

Versuch der Umsetzung von 6b mit $B(SMe)_3$ im Molverhältnis 1 : 1

234.3 mg (1.01 mmol) 6b wurden mit 153.8 mg (0.14 ml, 1.01 mmol) $B(SMe)_3$ in ca. 0.5 ml CH_2Cl_2 vermischt und die Reaktionslsg. ^{1}H- und ^{11}B-NMR-spektroskopisch untersucht. Sie zeigte nach 2 h Stehen bei RT, sowie nach anschließendem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 80 - 100°C für 4 h nur die Signale der Ausgangsverbindungen sowohl im ^{1}H- als auch im ^{11}B-NMR-Spektrum (6b: δ^1H 2.86(2),

1.96ppm (1), δ^{11}B 34.3ppm; $B(SMe)_3$: δ^1H 2.23ppm, δ^{11}B 61.0ppm), Die Verunreinigungen nach dem Erhitzen machten ca. 5% des Gesamtintegrals aus.

Versuch [3]

Umsetzung von 6a mit $B(SMe)_3$ im Molverhältnis 1:1

286.6 mg (1.71 mmol) 6a (Vers.[1]) wurden mit 259.5 mg (0.23 ml, 1.71 mmol) $B(SMe)_3$ in ca. 0.4 ml CH_2Cl_2 gemischt und die Reaktion ^{1}H- und ^{11}B-NMR-spektroskopisch verfolgt.
Nach schneller Gleichgewichtseinstellung bei RT lagen im Gemisch zunächst folgende Verbindungen vor:

Verbindung		Zuordnung δ^1H [ppm]	Zuordnung δ^{11}B [ppm]	Vergleichsdaten δ^1H [ppm]	Vergleichsdaten δ^{11}B [ppm]	Bem.
$B(SMe)_3$	SMe:	2.23	60.8	2.23	60.3	a)
6a	NMe:	2.73	33.2 breit	2.72	32.2	a)
	BMe:	0.11		0.11		
7c,7d,7e	NMe:	2.84 M	33.2 breit	2.82 M	31.1	b)
u. 6ab	SMe:	1.97 D 1.94	46.6 breit	1.97 D	45.5	b)
	BMe:	0.10		0.10		b)
		0.45 0.49 0.54		0.44 0.48 0.53		
$MeB(SMe)_2$ wenig		?	65.0		66.3	Zit.[48]

Im Verlaufe von 8 d im geschlossenen Rohr bei RT verschwanden die Signale der Ausgangsverbindungen und der offenkettigen Bis(hydrazino)triborane 7 zugunsten der Endprodukte im Reaktionssystem:

Verbindung		Zuordnung δ^1H [ppm]	Zuordnung δ^{11}B [ppm]	Vergleichsdaten δ^1H [ppm]	Vergleichsdaten δ^{11}B [ppm]	Bem.
6b	NMe:	2.86	33.9 breit	2.86	34.5	a)
	SMe:	1.95		1.96		
8a	NMe:	2.83 2.90	46.6 breit	2.84 2.91	45.0	Zit.[18]
	SMe:	1.95 2.03		1.99 2.07		
	BMe:	0.44 0.50		0.47 0.52		
5a	NMe:	3.02 2.78	33.9 breit	3.00 2.78	31.3	a)c)
	BMe:	0.29		0.28		
$B(SMe)_3$ wenig	SMe:	2.23	60.8	2.23	60.3	a)c)
$MeB(SMe)_2$ "			65.8		66.3	Zit.[18]

a) Reinverbindungen, vermessen in CH_2Cl_2 b) Als Vergleichsverbindung diente das von D.NÖLLE[18] dargestellte Bis(hydrazino)triboran MeB(NMeNMeB(SMe)Me)$_2$ 7a
c) Teilweiser Zerfall von 6a in 5a (siehe Abs. 2.2.1.2) war verantwortlich für überschüssiges $B(SMe)_3$ d) Verunreinigungen unter 5% des Gesamtintegrals vernachlässigt.

Eine präparative Aufarbeitung unterblieb.

Versuch [4]

Darstellung von 1,2,4,5-Tetraphenyl-3,6-dimethyl-1,2,4,5-tetraza-3,6-diborin, 6u, durch Umsetzung von $MeB(SMe)_2$ mit 1,2-Diphenylhydrazin im Molverhältnis 1:1

In 50 ml Benzol wurden 2.59 g (14.1 mmol) 1,2-Diphenylhydrazin mit 1.69 g (1.54 ml, 14.1 mmol) $MeB(SMe)_2$ zunächst bei RT umgesetzt. ^{1}H-NMR-Signale bei 1.83(1) (SMe-Signal) und 0.63 ppm(1) (BMe-Signal, in Benzol, Ph-Signal von LM verdeckt) und ein δ^{11}B-Wert von 48.4ppm sprachen für das Vorliegen des offenkettigen Hydrazinomethylthioborans PhB(SMe)NPhNPhH, das auch nach mehrtägigem Erhitzen unter Rückfluß kein weiteres MeSH freisetzte. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden im Hochvakuum alle flüchtigen Produkte über eine Kurzwegdestillationsapparatur unter langsamer Steigerung der Badtemperatur auf maximal 170°C entfernt. Beim Abkühlen kristallisierte die zurückgebliebene Schmelze durch und wurde aus einer Ether-Pentan-Mischung umkristallisiert. Man erhielt 1.12 g (2.69 mmol, 38%) farbloses 6u, leicht löslich in Benzol, das sich an der Luft rötlich färbte.

$C_{26}H_{26}B_2N_4$ (416.1)

Fp. 168 - 170°C

Molmasse: gef. m/e 416 (^{11}B)

Analysen:

ber.	C 75.04	H 6.30	N 13.46
gef.	C 72.28	H 6.18	N 13.61

Versuch [5]

Darstellung von 3,6-Bis(dimethylamino)-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,5-tetraza-3,6-diborin, 6c, durch Reaktion von $B(NMe_2)_3$ und 1,2-Dimethylhydrazin im Molverhältnis 1 : 1 (s. auch Vers. [18])

14.05 g (98.2 mmol) $B(NMe_2)_3$ und 5.9 g (98.2 mmol) 1,2-Dimethylhydrazin wurden 5 h bei 80 - 100°C unter Rückfluß erhitzt bis die Me_2NH-Entwicklung beendet war. Der nach dem Abkühlen erstarrte Kristallkuchen wurde im Vakuum von flüchtigen Verunreinigungen befreit und bei 50 - 55°C/0.1 Torr sublimiert. Man erhielt 8.81 g (39.0 mmol, 79%) farbloses 6c, das sich bei RT in organischen Lösungsmitteln gut löste und sich bei tiefen Temperaturen daraus umkristallisieren ließ. Große Kristalle von 6c wurden in Laboratmosphäre im Verlaufe eines Tages langsam hydrolisiert.

$C_8H_{24}B_2N_6$ (225.9)

Fp. 84 - 86°C (subl.)

Sublp. 50 - 55°C/0.1 Torr

Molmasse: gef. m/e 226 (^{11}B)

Analysen:

ber.	C 42.53	H 10.71	N 37.20
gef.	C 42.84	H 10.75	N 36.98

Versuch [6a]

Darstellung von 3,5-Bis(methylthio)-1,2,4-trimethyl-1,2,4-triaza-3,5-diborolidin, $\underline{\underline{5b}}$[18,20], durch Cokondensation von $B(SMe)_3$, 1,2-Dimethylhydrazin und Monomethylamin im Molverhältnis 2:1:1

Unter Rühren und leichter Kühlung mit Eiswasser tropfte man zu einer Lösung von 22.8 g (150 mmol) $B(SMe)_3$ in 20 ml Et_2O oder CH_2Cl_2 eine Lösung von 4.5 g (75mmol) 1,2-Dimethylhydrazin in 50 ml Et_2O oder CH_2Cl_2. Anschließend wurden bei -60°C 2.6 g (84 mmol) Monomethylamin aufkondensiert. Dabei fiel ein farbloser, flockiger Niederschlag aus, der beim Auftauen unter Mercaptanabgabe in Lösung ging. Die Reaktionslsg. wurde bei RT 0.5 - 1 d gerührt und dann im Vakuum vom Lösungsmittel und MeSH befreit. Der ölige, farblose Rückstand wurde über eine 15cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert und erbrachte 6.9 g (34 mmol, 45%) $\underline{\underline{5b}}$ als farblose übelriechende Flüssigkeit. Als undestillierbarer Rückstand blieben 5 g zähes, farbloses Harz.

$C_5H_{15}B_2N_3S_2$ (202.9)

Sdp. 70°C/10^{-4} Torr

Molmasse: gef. m/e 203 (^{11}B)

Analysen:

ber.	C 29.59	H 7.45	B 10.65	N 20.71
gef.	C 30.21	H 7.02	B 10.33	N 22.42

Versuch [6b]

NMR-Spektroskopische Untersuchung zur Bildung von $\underline{\underline{5b}}$

Es wurde analog der Vorschrift für die Darstellung von $\underline{\underline{5b}}$ (Vers.[6a]) gearbeitet und der Reaktionslsg. in verschiedenen zeitlichen Abständen eine Probe für ein ^1H-NMR-Spektrum entnommen:

1. Nach dem Zutropfen des 1,2-Dimethylhydrazins zu $B(SMe)_3$ war das Spektrum mit dem unter Vers.[2b] als 2:1-Spektrum beschriebenen identisch. Die Lsg. enthielt $\underline{\underline{6b}}$ und $B(SMe)_3$ im Molverhältnis 1:1 und freies MeSH.
2. Nach Aufkondensieren des Monomethylamins und Auftauen der Reaktionslsg. auf RT zeigte das sofort aufgenommene ^1H-NMR-

Spektrum neben schon gebildetem $\underline{\underline{5}}\underline{b}$ (3.09(2), 2.91(1)) und noch nicht verbrauchtem $\underline{\underline{6}}\underline{b}$ (2.88(2) und 1.94ppm(1)) weitere Signale im NMe-Bereich bei 2.74, 2.65 und 2.55ppm, während die SMe-Signale zu unaufgelösten breiten Signalgruppen verschmolzen.

3. Unter allgemeiner Signalaufschärfung verschwanden im Verlauf eines Tages bei RT alle übrigen Signale zugunsten des Endprodukts $\underline{\underline{5}}\underline{b}$ und freien MeSH.

Versuch [7a]

Umsetzung von B-Tris(methylthio)-N-trimethylborazin, $\underline{\underline{1}}\underline{b}$, (s.Vers. [7d]) mit $\underline{\underline{6}}\underline{b}$ im Molverhältnis 2:3 in Gegenwart von MeSH

1.15 g (4.4 mmol) $\underline{\underline{1}}\underline{b}$ wurden mit rohem $\underline{\underline{6}}\underline{b}$ in Form der Reaktionslösung aus Vers.[2a] versetzt ohne freies MeSH abzuziehen (Gehalt an $\underline{\underline{6}}\underline{b}$: 6.65 mmol, MeSH: ca. 26.6 mmol in 9.8 ml Et_2O). Unter Auflösen des Borazins wurde die zunächst klare Lösung trübe und es fiel ein flockiger Niederschlag aus, der sich jedoch nach 0.5 h Rühren bei RT wieder auflöste. Der Reaktionsverlauf wurde ^{1}H-NMR-spektroskopisch verfolgt. In Tab.16 sind die chemischen Verschiebungen zu den in Abs. 2.1.2.2.1 (S.21) abgebildeten Spektren (A) - (F) zusammengefaßt.

Nach 7 d Rühren bei RT wurde das MeSH und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand destilliert. Beim Sdp. 69°C/ 10^{-4} Torr gingen 0.8 g (3.94 mmol , 30%) $\underline{\underline{5}}\underline{b}$ über, das noch wenig $\underline{\underline{6}}\underline{b}$ enthielt. Im Nachlauf fand sich wenig $\underline{\underline{1}}\underline{b}$.

Versuch [7b]

In einem Kontrollversuch stand die in Vers.[7a] eingesetzte Reaktionslsg. von $\underline{\underline{6}}\underline{b}$ mit MeSH im verschlossenen Gefäß 7 d bei RT ohne Bildung von $\underline{\underline{5}}\underline{b}$ (s. Abs. 2.2.1.2).

Versuch [7c]

Versuch der Umsetzung von $\underline{\underline{6}}\underline{b}$ mit $\underline{\underline{1}}\underline{b}$ im Molverhältnis 3:2 ohne MeSH

Mischungen von $\underline{\underline{6}}\underline{b}$ und $\underline{\underline{1}}\underline{b}$ im Molverhältnis 3:2 zeigten in CH_2Cl_2 (13 d bei RT), PhCl (Hochtemperatur-^{1}H-NMR, 0.5 h bei 130°C) und

Tab.16: δ^1H-Werte der Verbindungen in Spektren (A) - (F) in Abb.1 (Abs. 2.1.2.2.1, S.21) und deren Zuordnung

Verbindungen	Zuordnung δ^1H [ppm] c)d) NMe_H	NMe_I	SMe	SH	Vergleichsdaten NMe_H	NMe_I	SMe	SH	δ^1H [ppm] LM	Bem.
Spektrum (A) · Reaktionslsg. von $\underline{\underline{6}}\underline{b}$										
$\underline{\underline{6}}\underline{b}$	2.89		1.98		2.86		1.96		CH_2Cl_2	a)
MeSH			1.98	1.28			1.98	1.28	Et_2O	a) b)
Spektrum (B) Reaktionslsg. von $\underline{\underline{6}}\underline{b}$ + 2/3 $\underline{\underline{1}}\underline{b}$ nach dem Zusammengeben										
$\underline{\underline{6}}\underline{b}$	2.86		1.94		2.86		1.96		CH_2Cl_2	a)
MeSH			1.98	1.28						breit
$\underline{\underline{1}}\underline{b}$		3.12	2.18			3.11	2.20		CH_2Cl_2	a)
Spektrum (C) Reaktionslsg. von $\underline{\underline{6}}\underline{b}$ + 2/3 $\underline{\underline{1}}\underline{b}$ nach 0.5 h bei RT										
$\underline{\underline{6}}\underline{b}$	2.88		1.94		2.86		1.96		CH_2Cl_2	a)
$\underline{\underline{1}}\underline{b}$·MeSH		3.13	2.07 e)	1.30						
$\underline{\underline{5}}\underline{b}$	3.12	?	2.16		3.08	2.91	2.16		CH_2Cl_2	a)
Spektrum (D) Reaktionslsg. von $\underline{\underline{6}}\underline{b}$ + 2/3 $\underline{\underline{1}}\underline{b}$ nach 1 d bei RT										
$\underline{\underline{6}}\underline{b}$	2.89		1.95		2.86		1.96		CH_2Cl_2	a)
$\underline{\underline{1}}\underline{b}$·MeSH		3.13	2.06 e)	1.32						
$\underline{\underline{5}}\underline{b}$	3.12	2.93	2.15		3.08	2.91	2.16		CH_2Cl_2	a)
Spektrum (E) Reaktionslsg. von $\underline{\underline{6}}\underline{b}$ + 2/3 $\underline{\underline{1}}\underline{b}$ nach 3 d bei RT										
$\underline{\underline{6}}\underline{b}$	2.90		1.95		2.86		1.96		CH_2Cl_2	a)
$\underline{\underline{1}}\underline{b}$·MeSH		3.13	2.02 e)	1.31						
$\underline{\underline{5}}\underline{b}$	3.12	2.94	2.15		3.08	2.91	2.16		CH_2Cl_2	a)
Spektrum (F) Reaktionslsg. von $\underline{\underline{6}}\underline{b}$ + 2/3 $\underline{\underline{1}}\underline{b}$ nach 7 d bei RT										
$\underline{\underline{6}}\underline{b}$	2.89		1.95		2.86		1.96		CH_2Cl_2	a)
MeSH			1.99	1.32			1.98	1.28	Et_2O	a) b)
$\underline{\underline{1}}\underline{b}$		?	2.13			3.11	2.20		CH_2Cl_2	a)
$\underline{\underline{5}}\underline{b}$	3.11	2.92	2.16		3.08	2.91	2.16		CH_2Cl_2	a)

a) Reinsubstanz, vermessen im angegebenen Lösungsmittel b) MeSH als Reinsubstanz zeigte im Gegensatz zu Spektrum (A) - (F) in Et_2O eine Kopplung $^3J_{\underline{HCSH}}$ 7 Hz (Molverh. Et_2O : MeSH = 2.5:1), c) NMe_H = Hydrazin-NMe-Signal, NMe_I = Imino-NMe-Signal, nur als Schulter auftretende Signale waren in 50 Hz-Spektren aufgelöst d) Verunreinigungen unter 10% des Gesamtintegrals sind vernachlässigt e) breit

in Substanz (9 d bei 80°C) keine Reaktion. Zugabe von MeSH und Et_2O zur Hochtemperatur-^{1}H-NMR-Messung in PhCl bewirkte nach Stehen der Reaktionsmischung bei RT glatte Reaktion zu $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{b}}$ in einigen Tagen analog Vers.[7a].

Versuch [7d]

Darstellung von B-Tris(methylthio)-N-trimethylborazin, $\underline{\underline{1}}\underline{\underline{b}}$, aus dem Bromderivat $\underline{\underline{1}}\underline{\underline{i}}$ und $Pb(SMe)_2$ im Molverhältnis 2:3

37.55 g (104.5 mmol) $\underline{\underline{1}}\underline{\underline{i}}$ und 47.24 g (156.7 mmol) $Pb(SMe)_2$ in 70 ml Benzol wurden unter Rühren etwa 0.25 h unter Rückfluß erhitzt, bis die gelbe Farbe des Bleimercaptids verblaßt war. Das entstandene $PbBr_2$ wurde abgefrittet und gründlich mit 75 ml Et_2O ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate befreite man im Vakuum von den Lösungsmitteln und reinigte das Rohprodukt $\underline{\underline{1}}\underline{\underline{b}}$ durch eine Feststoffdestillation bei 123 - 128°C/10^{-4} Torr. Ohne Vorlauf und ohne nennenswerten Rückstand wurden 26.3 g (100.8 mmol, 96%) analysenreines $\underline{\underline{1}}\underline{\underline{b}}$ als zähe Flüssigkeit erhalten, die beim leichten Abkühlen zu einem farblosen Kristallkuchen erstarrte.

$C_6H_{18}B_3N_3S_3$ (260.8)

Fp. 57 - 59°C
Sdp. 123 - 128°C/10^{-4} Torr
Molmasse: gef. m/e 261 (^{11}B)

Analysen:

ber.	C 27.63	H 6.96	N 16.11
gef.	C 27.22	H 6.83	N 15.54

Versuch [7e]

Tieftemperatur-^{1}H-NMR-Messung zur Wechselwirkung von $\underline{\underline{1}}\underline{\underline{b}}$ mit MeSH

Mischungen von $\underline{\underline{1}}\underline{\underline{b}}$ und MeSH in den Molverhältnissen 1:1 und 1:3 wurden in CH_2Cl_2/Et_2O-Lsg. ^{1}H-NMR-spektroskopisch bis -60°C untersucht. In beiden Fällen zeigten die etwa 1 m Lsgen an $\underline{\underline{1}}\underline{\underline{b}}$ keinen Hinweis auf eine Adduktbildung mit MeSH. Sowohl die Signallage ($\underline{\underline{1}}\underline{\underline{b}}$: 3.11(1) und 2.20ppm(1), MeSH: 2.02ppm(D)) als auch die Kopplungskonstante $^3J_{HCSH}$ (7 Hz) blieben bei allen Temperaturen unverändert (SH-Quartett des MeSH wanderte in Abhängigkeit von

der Konzentration nach tiefem Feld: Molverhältnis 1:3: $\Delta\delta^1H_{36/-40^oC}$ 13 Hz, 1:1: $\Delta\delta^1H_{36/-40^oC}$ 6 Hz).

Versuch [8a]

Umsetzung von $B(SMe)_3$ mit Monomethylamin im Molverhältnis 1 : 1 , 9a

6.11 g (40.2 mmol) $B(SMe)_3$ wurden in 35 ml Et_2O gelöst und 1.15 g (37.0 mmol) Monomethylamin bei -60°C aufkondensiert. Der gebildete farblose, flockige Niederschlag* löste sich im Verlaufe von 0.5 h nach Erwärmen auf 36°C unter Rühren auf. Das sofort aufgenommene ^{11}B-NMR-Spektrum zeigte drei Signale ($B(SMe)_3$: 60.8ppm, $(MeS)_2BNMeH$: 42.4ppm, $MeSB(NMeH)_2$: 31.3ppm) im ungefähren Flächenverhältnis 1.3:3:1 (leichter $B(SMe)_3$-Überschuß bei der Einwaage!).
Das ^1H-NMR-Spektrum war vermutlich aufgrund von Austauschphänomenen und $^3J_{HNCH}$-Kopplungen kompliziert und konnte nicht im Einzelnen zugeordnet werden (NMe: 2.75, 2.65, 2.56ppm (alle breit); SMe: 2.22ppm (M) (breit), 2.02ppm (M); MeSH: 1.98 (D) und 1.26ppm (Q), $^3J_{HCSH}$ 6.5 Hz). Das im Spektrum zugeordnete freie MeSH stand bezüglich seines Me-Signals zu der Summe der anderen SMe-Gruppen im Flächenverhältnis von ca. 1:2. Weiteres Stehen bei RT (1.5 h) bewirkte keine Veränderung der Signallagen und Integralverhältnisse. Die Lsg. konnte ohne größere Veränderung bei -20°C einige Zeit aufbewahrt werden (Reaktionslsg. 9a (mit MeSH), 1 ml ≙ 0.98 mmol "$(MeS)_2BNMeH$", s. Vers.[9a]).
30.3 ml (29.7 mmol) der Reaktionslsg. 9a (mit MeSH) wurden bei ca. 1 Torr vom Lösungsmittel und MeSH befreit. Es hinterblieb eine leichtbewegliche Flüssigkeit, die nur sehr langsam weiteres MeSH abgab. Sie wurde erneut in 28 ml Et_2O aufgenommen und als Reaktionslsg. 9a (ohne MeSH) in Vers.[9b][10a] eingesetzt (1 ml ≙ 1.05 mmol "$(MeS)_2BNMeH$").
Auch Reaktionslsg. 9a (ohne MeSH) war gegen weitere Kondensation unter MeSH-Abspaltung insbesondere bei -20°C lagerstabil. Die spektroskopischen Daten ($\delta^{11}B$: 60.9 (20%), 42.5 (75%), 36.2, 31.1 und 26.2ppm (zus. 5%); δ^1H: NMe 2.76, 2.67 und 2.57 ppm

* Eine Isolierung des Addukts durch Abfritten bei -20°C mißlang, da es sich nach Entfernen des Großteils des Lösungsmittels verflüssigte.

(breit, zus. (1)); SMe: 2.24 (M), 2.02 ppm (M) (breit, zus. ca. (2)) entsprachen mit leichter Gleichgewichtsverschiebung zugunsten von $(MeS)_2BNMeH$ den zunächst erhaltenen Werten. Insbesondere fehlten allen Lösungen stärkere Signale für $\underline{\underline{1}}\underline{\underline{b}}$ (δ^1H: 3.11 (1), 2.20ppm (1); δ^{11}B: 37.2ppm), dessen NMe-Signal und ^{11}B-signal deutlich abgesetzt sein sollten.

Versuch [8b]

Umsetzung von $B(SMe)_3$ und $B(NMeH)_3$ im Molverhältnis 2:1, $\underline{\underline{9}}\underline{\underline{b}}$

Zu 0.86 g (8.5 mmol) $B(NMeH)_3$ in ca. 5 ml Et_2O tropfte man bei -70°C unter Rühren 2.65 g (17.4 mmol) $B(SMe)_3$. Der ausgefallene flockige Niederschlag ging beim Erwärmen auf 0°C in Lösung. Beim weiteren Erwärmen fiel erneut ein voluminöser Niederschlag aus, der sich bei RT nur langsam auflöste.
Das aufgenommene ^{11}B-NMR-Spektrum zeigte Signale bei 60.5 ($B(SMe)_3$), 42.1 ($(MeS)_2BNMeH$), 36.2 ($\underline{\underline{1}}\underline{\underline{b}}$ oder kondensierte Ketten) und 26.3 ppm ($B(NMeH)_3$) angenähert im Flächenverhältnis 4:3:2:1, das sich beim Stehen bei RT (2 d) langsam zugunsten von $(MeS)_2BNMeH$ auf Kosten von $B(SMe)_3$ und $B(NMeH)_3$ verschob. Eine weitere Kondensation zum Borazin $\underline{\underline{1}}\underline{\underline{b}}$ oder kettenförmigen Produkten war in diesem Zeitraum nicht feststellbar.
^{1}H-NMR-Spektren der Reaktionslsg. $\underline{\underline{9}}\underline{\underline{b}}$ zeigten nach 2 d bei RT neben den aus Vers.[8a] bekannten Signalen für die gemischten Methylthiomonomethylaminoborane (NMe: 2.75, 2.65 und 2.55ppm (alle breit), SMe: 2.23 (M,breit), 2.03ppm (M)) weitere Signale im NMe- und SMe-Bereich, die den Kondensationsprodukten zugeordnet wurden (δ^1H: 3.14 ($\underline{\underline{1}}\underline{\underline{b}}$), 3.06 und 2.99ppm; 2.18 ($\underline{\underline{1}}\underline{\underline{b}}$) und 2.13ppm). Durch Kondensationsreaktionen entstandenes freies Methylmercaptan (δ^1H: 1.99 (D) und 1.28ppm (Q), $^3J_{HCSH}$ 7 Hz) nahm etwa 25% des Gesamtintegrals der MeS-Gruppen ein. Die Reaktionslsg. wurde auf 23.5 ml mit Et_2O aufgefüllt und als $\underline{\underline{9}}\underline{\underline{b}}$ (Vers.[9c][10b], 1 ml ≙ 1.1 mmol "$(MeS)_2BNMeH$") eingesetzt. Um weitere Kondensation zu vermeiden, wurde $\underline{\underline{9}}\underline{\underline{b}}$ bei -20°C bis zur Weiterverarbeitung aufbewahrt.

Versuch [9a]

Umsetzung von $\underline{\underline{6b}}$ mit den Reaktionslösungen $\underline{\underline{9a}}$ im Molverhältnis 1:2

1.21 g (5.22 mmol) $\underline{\underline{6b}}$ wurden mit 10.7 ml der Reaktionslsg. $\underline{\underline{9a}}$ (mit MeSH) (10.49 mmol an "$(MeS)_2BNMeH$)") versetzt und bei RT gerührt. Laut ^{1}H-NMR-Spektrum war nach 24 h praktisch nur noch $\underline{\underline{5b}}$ (δ^1H: 3.12 (2), 2.93 (1), 2.17ppm (2)) und freies Methylmercaptan (δ^1H: 1.99ppm, SH-Signal verdeckt vom Äthertriplett bei 1.13ppm, keine $^3J_{\underline{H}C\underline{S}\underline{H}}$-Kopplung!) vorhanden.

Versuch [9b]

Analog [9a] wurden 0.91 g (3.92 mmol) $\underline{\underline{6b}}$ mit 7.43 ml (7.80 mmol an "$(MeS)_2BNMeH$)") Reaktionslsg. $\underline{\underline{9a}}$ (ohne MeSH) umgesetzt und ^{1}H-NMR-spektroskopisch die Bildung von $\underline{\underline{5b}}$ verfolgt. Die Fünfringbildung war nach etwa 9 d vollständig, wobei in der Geschwindigkeit der Zunahme von $\underline{\underline{5b}}$ ein deutliches Maximum durchlaufen wurde.

Die Reaktionslsgen von [9a] und [9b] wurden nach erfolgter Reaktion vereinigt und nach Verjagen des Et_2O der fraktionierten Hochvakuumdestillation unterworfen. Die Hauptfraktion destillierte bei 69 - 70°C/10^{-4} Torr und enthielt 2.83 g (13.95 mmol, 76%) $\underline{\underline{5b}}$ (Vorlauf (0.3 g) und Nachlauf (0.2 g) sind mit jeweils 20% $B(SMe)_3$ bzw. $\underline{\underline{1b}}$ verunreinigt, Gesamtausbeute an $\underline{\underline{5b}}$ 87%). Physikalische und spektroskopische Daten von $\underline{\underline{5b}}$ entsprachen denen des in Vers.[6a] erhaltenen Produkts.

Versuch [9c]

Umsetzung von $\underline{\underline{6b}}$ mit Reaktionslsg. $\underline{\underline{9b}}$ im Molverhältnis 1 : 2

1.29 g (5.56 mmol) $\underline{\underline{6b}}$ wurden mit 10.1 ml (11.1 mmol) Reaktionslsg. $\underline{\underline{9b}}$ versetzt und bei RT gerührt. Die Reaktion zu $\underline{\underline{5b}}$ war nach 9 d und anschließendem längeren Rückflußkochen nicht vollständig. Insbesondere hinterblieben $\underline{\underline{1b}}$ und $\underline{\underline{6b}}$ im Molverhältnis 2:3.

Versuch [10a]

Umsetzung von $\underline{\underline{6a}}$ mit Reaktionslsg. $\underline{\underline{9a}}$ im Molverhältnis 1 : 2

1.53 g (9.11 mmol) $\underline{\underline{6a}}$ wurden mit 17.35 ml $\underline{\underline{9a}}$ (ohne MeSH) (19.1 mmol an "$(MeS)_2BNMeH$") versetzt und bei RT gerührt. Ein ^{1}H-NMR-Spektrum der Reaktionslsg. zeigte eine nahezu vollständige Reaktion zu einem Gemisch von $\underline{\underline{5a}}$, $\underline{\underline{5ab}}$ und $\underline{\underline{5b}}$ innerhalb von 24 h. (Numerische Zuordnung und Vergleichsdaten s.Tab.17).

Nach Abziehen des Ethers und MeSH ließ sich der Rückstand durch Kondensation bei RT (10^{-4} Torr, 1. Fraktion: zus. 1.23 g, $\underline{\underline{5a}}$ 60%, $\underline{\underline{5ab}}$ 40%) und anschließender Destillation (bis Sdp. 80°C/ 10^{-4} Torr 2. Fraktion: zus. 1.6 g, $\underline{\underline{5b}}$ 50%, $\underline{\underline{5ab}}$ 50%) in zwei Fraktionen trennen, deren weitere Reinigung aufgrund der gerin-

Tab.17: Endprodukte der Reaktion von $\underline{\underline{6a}}$ mit $\underline{\underline{9a}}$ und deren ^{1}H-NMR-spektroskopische Zuordnung (in Et_2O)

Verbindung		Zuordnung δ^1H [ppm]		Vergl.-Daten δ^1H [ppm]		LM	Bem.
$\underline{\underline{5b}}$	NMe	3.08	2.90	3.08	2.91	CH_2Cl_2	a)
	SMe	2.12		2.16			
$\underline{\underline{5ab}}$	NMe	3.05 3.00	2.85 breit	3.08 3.03	2.87	CH_2Cl_2	a)
	SMe	2.15		2.17			
	BMe	0.30 breit		0.33			
$\underline{\underline{5a}}$	NMe	2.98	2.78	3.00	2.80	CH_2Cl_2	a)
	BMe	0.30 breit		0.32			
MeSH[c]	SMe	1.98		1.99		Et_2O	a,b)
untergeordnet							
$\underline{\underline{6b}}$[d]	NMe	2.85	SMe 1.98	2.86	SMe 1.96	CH_2Cl_2	a)
$\underline{\underline{6a}}$[e]	NMe	2.71	BMe 0.11	2.72	BMe 0.11	" "	a)
$\underline{\underline{6ab}}$[d]	NMe	2.83 2.78	BMe 0.11				

a) Reinsubstanz, vermessen im angegebenen Lösungsmittel b) $^3J_{\underline{\underline{HCSH}}}$ 7 Hz, c) SH-Signal verdeckt vom Et_2O, d) bez. der Entstehung s. Vers.[3] und Reaktionsgleichung (5c), S.14 , e) nicht umgesetztes Ausgangsprodukt.

gen Mengen wenig Erfolg versprach. Die Menge an methylierten Derivaten erschien insgesamt, vermutlich wegen Zersetzung von $\underline{\underline{6a}}$ zu $\underline{\underline{5a}}$ leicht erhöht (Abs. 2.2.1.2). Die Gesamtausbeute betrug 2.83 g (16.6 mmol, 91% bez. auf reines $\underline{\underline{5ab}}$ als Produkt) Triazadiborolidingemisch.

Versuch [11]

Darstellung von 3-Methylthio-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4-triaza-3,5-diborolidin, 5ab, aus Hexamethyl-1,2,4-triaza-3-sila-5-borolidin, 5'[65a], mit $B(SMe)_3$ im Molverhältnis 1 : 1[66]

7.76 g (45.3 mmol) 5' und 6.90 g (45.4 mmol) $B(SMe)_3$ wurden in 50 ml CH_2Cl_2 2 d bei RT gerührt. Nach beendeter Umsetzung, die ^{1}H-NMR-spektroskopisch verfolgt wurde und keinen Hinweis auf ringgeöffnete Produkte erbrachte, lieferte fraktionierende Destillation über eine 20cm-Vigreux-Kolonne bei 40°C Ölbadtemperatur und 0.1 Torr $Me_2Si(SMe)_2$ (δ^1H: 0.5(1) und 2.0ppm(1), Lit.[73]: 0.475 und 2.05ppm) und 6.0 g (35.1 mmol, 78%) 5ab vom Sdp. 30-32°C/0.1 Torr. 5ab ist eine farblose, bewegliche, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, die sich gut in aprotischen organischen Lösungsmitteln löst.

$C_5H_{15}B_2N_3S$ (170,9)

Sdp. 30 - 32°C/0.1 Torr
Molmasse gef. m/e 171 (^{11}B)

Analysen:

ber.	C 35.15	H 8.85	B 12.65	N 24.59
gef.	C 35.41	H 8.46	B 12.7	N 23.30

Analoge Umsetzungen von 5' mit BCl_3 und BBr_3 bei tiefen Temperaturen erbrachten minimale Ausbeuten an 5ah und 5ai mit starken Verunreinigungen[66].

Versuch [12]

Darstellung von 3,5-Bis(dimethylamino)-1,2,4-trimethyl-1,2,4-triaza-3,5-diborolidin, 5c, durch Umsetzung von 5b mit Dimethylamin im Molverhältnis 1 : 2

Auf 30.4 g (150 mmol) rohes* 5b in 250 ml Ether wurden 14.9 g (330 mmol) Dimethylamin aufkondensiert. Bei -60°C blieb die Reaktionslösung klar und entwickelte beim Auftauen auf RT Methylmercaptan. Nach 1 d Rühren arbeitete man destillativ auf und erhielt 20.0 g (102 mmol, 68%) 5c als ölige, aminartig riechende

* Für Substitutionsreaktionen an 5b und 6b kann in der Regel das undestillierte Rohprodukt aus Vers.[2a] und [6a] eingesetzt werden, um eine verlustreiche Aufarbeitung zu ersparen (Abs. 2.2.1.2 und 2.2.2.1). Daraus resultieren höhere Ausbeuten bezogen auf $B(SMe)_3$.

Flüssigkeit vom Sdp. $44^{o}C/10^{-4}$ Torr.
Bei der Destillation blieben je nach Dauer 5 - 10 g eines harzigen farblosen Produktes, das sich in CH_2Cl_2 löste und in Pentan wiederum als Öl anfiel, zurück (Abs. 2.2.2.1, Vers.[42a], [42b]). Die nachgeschaltete Falle ($-196^{o}C$) enthielt bis zu 1.5 g $B(NMe_2)_3$, das nur ^{1}H-NMR-spektroskopisch identifiziert wurde.

$C_7H_{21}B_2N_5$ (196.9)
Sdp. $44^{o}C/10^{-4}$ Torr
Molmasse: gef. m/e 197 (^{11}B)

Analysen:

ber.	C 42.70	H 10.75	B 10.98	N 35.57
gef.	C 42.11	H 10.58	B 10.0	N 34.46

Versuch [13]

Darstellung von 3-Dimethylamino-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4-triaza-3,5-diborolidin, 5ac, aus 5ab und Dimethylamin im Molverhältnis 1 : 1[66)]

Analog Vers.[12], Ansatz: 5.55 g (32.4 mmol) 5ab, 3.0 ml (45 mmol) Me_2NH, Ausbeute: 3.25 g (19.4 mmol, 60%) 5ac.

$C_6H_{18}B_2N_4$ (167.9)
Sdp. $56^{o}C/4$ Torr
Molmasse: gef. m/e 168 (^{11}B)

Analysen:

ber.	C 42.93	H 10.81	B 12.88	N 33.38
gef.	C 43.60	H 10.68	B 13.2	N 33.23

Versuch [14]

Darstellung von 3,5-Dimethoxy-1,2,4-trimethyl-1,2,4-triaza-3,5-diborolidin, 5d, aus 5b und MeOH im Molverhältnis 1 : 2

Zu 5.4 g (27 mmol) rohem 5b in 50 ml CH_2Cl_2 oder Et_2O tropfte man innerhalb 1 h bei $-60^{o}C$ 1.6 g (50 mmol) absolutes MeOH in 45 ml CH_2Cl_2 oder Et_2O. Beim Erwärmen auf RT entwickelte sich langsam Methylmercaptan, das zusammen mit dem Lösungsmittel und gebildetem $B(OMe)_3$ ($\delta^{11}B$: 18.4ppm, Lit.[74)] 18.2ppm; $\delta^{1}H$: 3.50ppm) bei 10^{-4} Torr auskondensiert wurde.

Der ölige Rückstand wurde der fraktionierten Destillation unterworfen und lieferte 2.0 g (12 mmol, 44%) $\underline{\underline{5}}\underline{d}$, das mit wenig $\underline{\underline{5}}\underline{b}$ verunreinigt war. $\underline{\underline{5}}\underline{d}$, eine farblose, ölige Flüssigkeit, mischbar mit polaren aprotischen organischen Lösungsmitteln, spaltete schon beim Stehen bei -20°C $B(OMe)_3$ ab. Redestillationen waren verlustreich und hinterließen wechselnde Mengen eines klebrigen Harzes, löslich in CH_2Cl_2, unlöslich in Pentan. In der nachgeschalteten Falle (-196°C) fand man $B(OMe)_3$, das ^{1}H-NMR-spektroskopisch identifiziert wurde. Im ^{1}H-NMR-Spektrum der CH_2Cl_2-Lösung des Harzes fanden sich lediglich größere Mengen von NMe-Signalen in nicht ganzzahligen Verhältnissen; OMe-Signale fehlten. Die Elementaranalyse erbrachte ein C : H : N : B-Verhältnis von ca. 3 : 9 : 3 : 1. Bei Aufschluß mit wässriger KOH ließen sich Monomethylamin und 1,2-Dimethylhydrazin zurückgewinnen.

$C_5H_{15}B_2N_3O_2$ (170.8)

Sdp. 40°C/10^{-1} Torr

Molmasse: gef. m/e 171 (^{11}B)

Analysen:

ber.	C 35.16	H 8.85	B 12.66	N 24.60
gef.	C 34.22	H 9.19	B 12.0	N 24.52

Versuch [15]

Darstellung von 3-Methoxy-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4-triaza-3,5-diborolidin, 5ad, aus 5ab und MeOH im Molverhältnis 1 : 1[66]

Analog Vers.[14], Ansatz: 1.31 g (7.67 mmol) 5ab, 0.27 g (8.4 mmol) MeOH, Ausbeute: 1.0 g (6.5 mmol, 84%) 5ad.

$C_5H_{15}B_2N_3O$ (154.8)

Sdp. 43°C/2 Torr
Molmasse: gef. m/e 155 (^{11}B)

Analysen:

ber.	C 38.79	H 9.77	N 27.14
gef.	C 32.94	H 8.50	N 28.36

Versuch [16]

Darstellung von 3-tert.-Butoxy-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4-triaza-3,5-diborolidin, 5ae, aus 5ab und $HOBu^t$ im Molverhältnis 1 : 1[66]

Analog Vers.[14], Ansatz: 1.4 g (8.2 mmol) 5ab, 0.81 g (10.9 mmol) $HOBu^t$, Ausbeute: 0.9 g (4.6 mmol, 56%) 5ae. Reaktionsbedingungen: 1 d Rückfluß

$C_8H_{21}B_2N_3O$ (196.9)

Sdp. ca. 60°C/10^{-3} Torr (Kurzwegdestillation)
Molmasse: gef. m/e 197 (^{11}B)

Analysen:

ber.	C 48.80	H 10.75	N 21.34
gef.	C 49.37	H 10.71	N 20.22

Versuch [17]

Darstellung von N,N'-Bis(1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4-triaza-3,5-diborolidin-3-yl)-N,N'-dimethylhydrazin, 5ak, aus 5ab mit 1,2-Dimethylhydrazin im Molverhältnis 2 : 1

1.51 g (8.8 mmol) 5ab wurden mit 0.27 g (4.5 mmol) 1,2-Dimethylhydrazin etwa 10 h bei 90°C gehalten. Danach war die MeSH-Entwicklung beendet. Bei 10^{-4} Torr entfernte man flüchtige Produkte. Die Destillation des Rückstandes (120°C Badtempe-

ratur) lieferte 1.1 g (3.6 mmol, 82%) 5ak, als dickflüssiges Öl bei 10^{-4} Torr. Bei -20°C war es nicht zur Kristallisation zu bringen.

$C_{10}H_{30}B_4N_8$ (305.6)
Sdp. ca. 120°C/10^{-4} Torr (Kurzwegdestillation)
Molmasse: gef. m/e 306 (^{11}B)

Analysen:

ber.	C 39.30	H 9.89	N 36.66
gef.	C 39.58	H 9.93	N 35.62

Versuch [18]

Darstellung von 3,6-Bis(dimethylamino)-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,5-tetraza-3,6-diborin, 6c, aus 6b und Dimethylamin im Molverhältnis 1 : 2 (s. auch Vers.[5])

Zu 8.7 g (37.5 mmol) rohem 6b in 50 ml Et_2O wurden 4.0 g (89 mmol) Dimethylamin kondensiert und die klare Reaktionslösung von -60°C auf Raumtemperatur gebracht. Nach 3 h wurde Et_2O, MeSH und überschüssiges Amin im Vakuum entfernt und der zurückgebliebene Kristallkuchen bei 55°C/10^{-1} Torr sublimiert. Man erhielt 6 g (27 mmol, 71%) farbloses, nadeliges 6c, das sich bei tiefen Temperaturen aus wenig Pentan umkristallisieren ließ.

$C_8H_{24}B_2N_6$ (225.9)
Fp. 85 - 86°C (umkrist.)
Sublp. 55°C/10^{-1} Torr
Molmasse: gef. m/e 226 (^{11}B)

Analysen:

ber.	C 42.53	H 10.71	B 9.57	N 37.20
gef.	C 41.52	H 10.72	B 9.1	N 34.44

Versuch [19]

Darstellung von 3,6-Dimethoxy-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,5-tetraza-3,6-diborin, $\underline{\underline{6d}}$, aus $\underline{\underline{6b}}$ und MeOH im Molverhältnis 1 : 2

Bei -60°C tropfte man unter kräftigem Rühren zu 13.5 g (58.2 mmol) $\underline{\underline{6b}}$ in 50 ml Et_2O 3.4 g (106 mmol) absolutes MeOH in 30 ml Et_2O innerhalb von 3 h. Das ^{1}H-NMR-Spektrum der aufgetauten und im Vakuum eingeengten Reaktionslösung zeigte neben $\underline{\underline{6d}}$ (δ^1H: 3.52 (1), 2.52ppm (2)) nicht umgesetztes $\underline{\underline{6b}}$ (δ^1H: 2.88 (2), 1.95ppm (1) und Borsäuretrimethylester (δ^1H: 3.49ppm, Lit.[131] 3.44ppm in CCl_4). Die fraktionierende Destillation erbrachte 4.43 g (22 mmol, 42%) $\underline{\underline{6d}}$, das mit wenig $\underline{\underline{6b}}$ verunreinigt war. Der Rückstand an nicht destillierbarem farblosen Harz betrug 3 - 4 g; in der Falle (-196°C) fanden sich 2.5 g $B(OMe)_3$. Erneute Umsetzung der Hauptfraktion von $\underline{\underline{6d}}$ mit wenig MeOH lieferte das sauberste Produkt $\underline{\underline{6d}}$ nach verlustreicher Redestillation beim Sdp. 53°C/10^{-3} Torr als schwerbewegliche farblose Flüssigkeit, die beim Stehen bei -20°C $B(OMe)_3$ abspaltete. Umsetzungen mit 15%igem Überschuß an MeOH erbrachten schlechtere Ausbeuten an $\underline{\underline{6d}}$, mehr $B(OMe)_3$ und $\underline{\underline{6b}}$. Die Verwendung katalytischer Mengen von NaOMe veränderte das Produktverhältnis nicht.

$C_6H_{18}B_2N_4O_2$ (199.9)

Sdp. 53°C/10^{-3} Torr

Molmasse: gef. m/e 200 (^{11}B)

Analysen:

ber.	C 36.06	H 9.08	B 10.82	N 28.03
gef.	C 35.76	H 9.28	B 10.75	N 30.72

Versuch [20]

Darstellung von 3,5-Dichlor-1,2,4-trimethyl-1,2,4-triaza-3,5-diborolidin, 5h, durch Umsetzung des Mercaptoderivats 5b mit HCl im Molverhältnis 1 : 2 (siehe auch Vers.[33g])

Zu 3.1 g (15 mmol) 5b in 50 ml Et_2O wurden unter Kühlung auf -40°C 53 ml (30 mmol) einer frisch bereiteten 0.565 m Lsg. von HCl in Et_2O getropft. Der ausgefallene farblose Niederschlag löste sich beim Erwärmen auf RT nahezu vollständig unter MeSH-Entwicklung auf. Nach Klären der trüben Lösung wurde der Et_2O i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand einer Kurzwegfeststoffdestillation unterworfen. Sie lieferte 1.2 g (6.7 mmol, 45%) 5h in farblosen Kristallen, die an der Luft rauchten und am Fp. zu einer glasartigen Masse verbackten (Zersp. 140°C).

$C_3H_9B_2Cl_2N_3$ (179.7)

Fp. 47 - 50°C
Sdp. ca. 60°C/10^{-3} Torr (Kurzwegdestillation)
Molmasse: gef. m/e 180 (^{11}B, ^{35}Cl)

Analysen:

ber.	C 20.06	H 5.05	B 12.03	Cl 39.47	N 23.39
gef.	C 19.46	H 4.85	B 11.4	Cl 38.7	N 22.41

Versuch [21a]

Darstellung von 3-Chlor-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4-triaza-3,5-diborolidin, 5ah, aus 5ab und $PhBCl_2$ im Molverhältnis 1 : 1 [66]

Unter Kühlung mit Isopropanol/Trockeneis wurden 2.2 g (13 mmol) 5ab in 20 ml CH_2Cl_2 mit 2.04 g (12.8 mmol) $PhBCl_2$ versetzt. Die violett werdende Lösung verblaßte bei -30°C. Die fraktionierte Destillation lieferte nach kurzem Stehen bei RT 1.22 g (7.7 mmol, 59%) 5ah vom Sdp. 25 - 26°C/2 Torr und PhBCl(SMe) vom Sdp. 54°C/2 Torr, das nur ^1H-NMR-spektroskopisch identifiziert wurde (δ^1H: 2.41 (S) und 7.41 ppm (M), 3 : 5).

Versuch [21b]

Darstellung von 5ah aus dem Aminoderivat 5ac und $PhBCl_2$ im Molverhältnis 1 : 1 [66]

Analog [21a], Ansatz: 1.8 g (11 mmol) 5ac, 1.7 g (11 mmol) $PhBCl_2$, Ausbeute: 1.1 g (6.9 mmol, 64%) 5ah.

$C_4H_{12}B_2ClN_3$ (159.2)

Sdp. 22°C/1 Torr

Molmasse: gef. m/e 159 (^{11}B, ^{35}Cl)

Analysen:

ber.	C 30.17	H 7.60	B 13.58	N 26.39
gef.	C 29.02	H 7.28	B 12.7	N 26.30

Versuch [22a]

Darstellung von 3,5-Dibrom-1,2,4-trimethyl-1,2,4-triaza-3,5-diborolidin, 5i, aus 5c und Me_2BBr im Molverhältnis 1 : 2

Eine Lösung von 4.0 g (20.3 mmol) 5c in 20 ml CH_2Cl_2 wurde unter Kühlen auf etwa -30°C tropfenweise mit 4.91 g (40.6 mmol) Me_2BBr in 20 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die zunächst dunkelbraune bis schwarze Reaktionslsg. verblaßte beim allmählichen Auftauen. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels und Me_2BNMe_2 (δ^1H: 2.72 und 0.275 ppm (1 : 1), $\delta^{11}B$: 45.8 ppm; Lit.[58]: δ^1H 2.75 und 0.25 ppm, $\delta^{11}B$ 44.6 ppm) wurde der ölige Rückstand einer Kurzwegfeststoffdestillation beim Sdp. 40-50°C/10^{-3} Torr unterworfen. Man erhielt 3.63 g (13.5 mmol, 67%) leichtschmelzendes farbloses 5i, das in aprotischen organischen Lösungsmitteln gut löslich war und an der Luft leicht rauchte.

Versuch [22b]

Darstellung von 5i aus 5c und BBr_3 im Molverhältnis 1 : 2 [51,76]

Analog Vers.[22a], Ansatz: 14.6 g (74 mmol) rohes 5c, 18.2 ml (139 mmol) BBr_3, Ausbeute: 12.0 g (44.7 mmol, 60%) 5i.

$C_3H_9B_2Br_2N_3$ (268.6)

Fp. ca. 35°C

Molmasse: gef. m/e 267 (^{11}B, ^{79}Br)

Analysen:

ber.	C 13.42	H 3.38	B 8.05	Br 59.51	N 15.65
gef.	C 13.27	H 3.33	B 8.0	Br 60.0	N 15.08

Versuch [23]

Darstellung von 3-Brom-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4-triaza-3,5-diborolidin, 5ai, aus 5ac und Me_2BBr im Molverhältnis 1 : 1 [66]

Analog Vers.[22a], Ansatz: 2.24 g (13.3 mmol) 5ac, 1.61 (13.3 mmol) Me_2BBr, Ausbeute: 1.67 g (8.2 mmol, 62%) 5ai.

$C_4H_{12}B_2BrN_3$ (203.7)

Sdp. 25°C/10^{-4} Torr

Molmasse: gef. m/e 203 (^{11}B, ^{79}Br)

Analysen:

ber.	C 23.59	H 5.94	B 10.61		N 20.63
gef.	C 25.65	H 5.94	B 11.2		N 20.18

Versuch [24a]

Darstellung von 3,6,6,9-Tetrafluor-2,4,5,7,8,10-hexamethyl-2,4,8,10-tetraza-5,7-diazonia-3,9-dibora-1,6-diboratotricyclo[5.3.0.0 ^{1,5}] decan, $5g_2$, aus 5c und $BF_3 \cdot OEt_2$ im Molverhältnis 1 : 2

Zu 15.24 g (77.4 mmol) 5c in 100 ml Et_2O wurden bei -70°C unter Rühren eine Mischung von 21.9 g (154 mmol) $BF_3 \cdot OEt_2$ und 40 ml Et_2O getropft. Beim Erwärmen auf RT fielen aus der zunächst klaren Reaktionslsg. langsam farblose Kristalle aus. Es wurde etwa 10 h bei RT gerührt und nach dem Einengen auf etwa 75 ml bei -20°C der Kristallisation überlassen. Man erhielt 9.38 g (50.5 mmol) $[F_2BNMe_2]_2$, das einmal mit 20 ml kaltem Et_2O ausgewaschen wurde, in Form von farblosen Nadeln (Fp. 100°C (subl.), δ^1H: 2.38 ppm (breit), $\delta^{11}B$: 0.8 ppm (T), $^1J_{BF}$ 34 Hz [48,77]). Die vereinigten Filtrate wurden vom Et_2O i. Vak. befreit und der Sublimation unterworfen. Man erhielt 9 g (31 mmol, 79%) $5g_2$ in zerfließlichen Kristallen. In der angeschlossenen Falle (-196°C) fand sich 1 g $[F_2BNMe_2]_2$ (Gesamtausbeute: 10.38 g, 55.9 mmol, 72%).

Reines $5g_2$ wurde durch Resublimation oder Umkristallisieren aus Pentan bei -20°C in farblosen Kristallen vom Fp. 73 - 75°C erhalten.

$C_6H_{18}B_4F_4N_6$ (293.5)

Fp. 73 - 75°C

Sublp. 50 - 60°C/10^{-4} Torr

Molmasse: gef. m/e 294 (^{11}B), osm. 336,342,346 (in $HCCl_3$)

Analysen:

ber.	C 24.56	H 6.18	N 28.64
gef.	C 24.25	H 6.45	N 27.24

Versuch [24b]

Darstellung von $\underline{5g}_2$ aus dem Methylthioderivat $\underline{5b}$ und SbF_3 im Molverhältnis 3 : 2

75 mmol rohes $\underline{5b}$ in 100 ml Et_2O wurden mit 8.9 g (50 mmol) frisch subl., zerriebenem SbF_3 bei -60°C versetzt und die Reaktionslsg. unter kräftigem Rühren aufgetaut. Die schwach exotherme Reaktion setzte bei etwa -10°C unter Schwarzwerden der Reaktionslsg. ein. Gegen Ende der Reaktion bei 0°C fielen gelegentlich farblose Plättchen aus. Nach weiterem zweistündigem Rühren bei RT wurde die Reaktionsmischung geklärt und die bei -40°C ausgefallenen farblosen Plättchen von $Sb(SMe)_3$[78] (Molmasse: gef. m/e 262 (^{121}Sb), δ^1H: 2.37 ppm) abgefrittet. Die Sublimation des vom Et_2O befreiten Rückstandes brachte 3 g (10 mmol, 27%) $\underline{5g}_2$, das in allen physikalischen und spektroskopischen Daten mit dem in Vers.[24a] erhaltenen übereinstimmte.

Versuch [24c]

Versuch der Darstellung von $\underline{5g}$ aus $\underline{5c}$ und gasförmigem BF_3[51]

In CH_2Cl_2 lieferte $\underline{5c}$ mit gasförmigem BF_3 neben $[F_2BNMe_2]_2$ und überwiegend nichtflüchtigen, harzigen Rückständen bei RT wenig B-Trifluor-N-trimethylborazin, $\underline{1g}$ (δ^1H: 2.7 ppm, δ^{11}B: 25.3 ppm; Analysen: ber. C 20.41 (gef. 19.91). H 5.14 (5.09) N 23.80 (20.72); Fp. 89°C; Lit.[48,79]: δ^{11}B: 24.4 ppm, Fp. 88 - 89°C). Beim Versuch der Umsetzung der Br-Derivats $\underline{5i}$ mit SbF_3 in kleinen Mengen entstanden nur untraktierbare braune Massen.

Versuch [25a]

Darstellung von 1,2,4-Trimethyl-1,2,4-triaza-3,5-diborolidin, 5f, aus 5i und $LiAlH_4$ im Molverhältnis 2 : 1 [18,51,76]

Zu 9.6 g (35.7 mmol) 5i in 150 ml Et_2O wurde eine Lsg. von 0.7 g (18.4 mmol) $LiAlH_4$ in 50 ml Et_2O getropft und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurden Lösungsmittel und Produkt 5f durch Kondensation bei 10^{-3} Torr vom nichtflüchtigen Rückstand getrennt und sodann fraktioniert destilliert. Man erhielt 2.45 g (22.1 mmol, 62%) 5f als leichtbewegliche Flüssigkeit vom Sdp. 60°C/65 Torr.

$C_3H_{11}B_2N_3$ (110.8)
Sdp. 60°C/65 Torr
Molmasse: gef. m/e 111 (^{11}B)

Analysen:

ber.	C 32.53	H 10.01	N 37.94
gef.	C 32.88	H 10.09	N 36.44

Versuch [25b]

Darstellung von 5f aus 5i und LiH im Molverhältnis 1 : 10

Analog [25a], Reaktionszeit 5 h, Ansatz: 2.5 g (9.3 mmol) 5i, 10 ml LiH-Suspension in Et_2O (10 m), Ausbeute: 0.67 g (6.1 mmol), 65%) 5f, vom Sdp. 60°C/65 Torr.
5f stimmte in seinen spektroskopischen Daten mit dem unter [25a] erhaltenen Produkt überein.

Versuch [26]

Darstellung von 1,2,4,5-Tetramethyl-1,2,4-triaza-3,5-diborolidin, 5af, aus 5ab und $LiAlH_4$ im Molverhältnis 4 : 1

Zu 1.23 g (7.2 mmol) 5ab in 25 ml Et_2O tropften bei -60°C unter Rühren 2.5 ml einer 0.72 m $LiAlH_4$-Lsg. in Et_2O. Nach Erwärmen auf RT wurde der Ether nach 1/2 h bei 50 - 25 Torr entfernt und der Rückstand zweimal bei 10^{-3} Torr umkondensiert. Man erhielt 0.51 g (4.1 mmol, 57%) 5af als leichtbewegliche farblose Flüssigkeit, neben 0.56 g (1.51 mmol, 84%) nichtflüchtigem, farblosem Rückstand mit der wahrscheinlichen Zusammensetzung $LiAl(SMe)_4 \cdot 2\ Et_2O$.

$C_4H_{13}B_2N_3$ (124.8)

Sdp. nicht best., leicht kondensierbar bei 10^{-3} Torr
Molmasse: gef. m/e 125 (^{11}B)

Analysen:

ber.	C 38.50	H 10.50	N 33.67
gef.	C 39.28	H 10.76	N 33.18

Längerer Kontakt von 5aaf mit $LiAl(SMe)_4 \cdot 2\ OEt_2$ führte zur Symmetrisierung zu 5a und 5f. Ein Gemisch von 5aaf, 5a und 5f wurde auch bei der Hydrierung von 5ah mit LiH-Suspension nach Vers.[25b] erhalten[66].

Versuch [27a]

Darstellung von 3,6-Dichlor-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,5-tetraza-3,6-diborin, 6h, aus dem SMe-Derivat 6b und PCl_3 im Überschuß

Zu 10 ml PCl_3 wurden unter Rühren langsam 2.05 g (8.84 mmol) 6b in 25 ml CH_2Cl_2 getropft. Danach wurden das Lösungsmittel, überschüssiges PCl_3 und entstandenes Cl_2PSMe bei 10^{-3} Torr entfernt und der Rückstand bei 60 - 70°C/10^{-3} Torr sublimiert. Es fielen 1.20 g (5.75 mmol, 65%) 6h als farblose Kristalle an, die NMR-spektroskopisch mit dem in Vers.[27b] erhaltenen monomerem 6h übereinstimmten.

Versuch [27b]

Darstellung von 6h und $6h_2$ aus dem NMe_2-Derivat 6c und BCl_3 im Molverhältnis 1 : 2

Bei -30°C tropfte zu einer Lsg. von 5.7 g (25.2 mmol) 6c in 30 ml Et_2O eine frisch bereitete, kalte Lsg. von 5.7 g (48.6 mmol) BCl_3 in 60 ml Et_2O. Nach Klären der gelblichen Reaktionslsg. wurde bei RT das Lösungsmittel entfernt. Als 2. Fraktion erhielt man durch Kondensation bei RT/10^{-1} Torr eine farblose Flüssigkeit, aus der nach einigem Stehen nadelige Kristalle ausfielen ($[Cl_2BNMe_2]_2$: 2.92 g, 11.6 mmol, 48%; Fp. 137°C (142°C), Analysen: C ber. 19.10 (gef. 19.32), H 4.81 (5.25), B 8.59 (8.1), Cl 56.37 (56.0), N 11.14 (10.28); δ^1H: 2.60 ppm (Sept.), $^3J_{BNCH}$ 3.2 Hz, Lit.[77] 2.60 ppm, 3.1 Hz).

Bei der Sublimation des Rückstandes wurden bei 60 - 70°C/10^{-3} Torr wenig farblose Kristalle vom Fp. 80°C (Zers.) erhalten (monomeres $\underline{\underline{6h}}$: Analysen: C ber. 23.02 (gef. 20.91), H 5.80 (6.10), N 26.85 (23.05), Ausbeute <10%).
Löste man den Reaktionsrückstand in ca. 20 ml CH_2Cl_2 und ließ mehrere d bei RT stehen, so zeigte das Verschwinden der ^{1}H- wie der ^{11}B-NMR-Signale für monomeres $\underline{\underline{6h}}$ (δ^1H: 2.8 ppm, δ^{11}B: 27.3 ppm) die Dimerisation zu $\underline{\underline{6h}}_2$ an (δ^1H: 2.72 ppm (breit), δ^{11}B: 9.5 ppm)[76]. Kristallisation bei -20°C aus CH_2Cl_2/Pentanlösungen erbrachte 2.5 g (6 mmol, 48%) $\underline{\underline{6h}}_2$ vom Fp. 99 - 100°C. Dimeres $\underline{\underline{6h}}_2$ war im Gegensatz zu monomerem $\underline{\underline{6h}}$ in Pentan schlecht löslich.

$C_8H_{24}B_4Cl_4N_8$ (417.4)

Fp. 99 - 100°C
Sublp. 60 - 70°C/10^{-3} Torr (subl. als monomeres $\underline{\underline{6h}}$ unter Zers.)
Molmasse: gef. m/e 208 ($M^+/2$; ^{11}B, ^{35}Cl)

Analysen:

ber.	C 23.02	H 5.80	N 26.85
gef.	C 22.44	H 6.19	N 23.05

Versuch [27c]

Darstellung von $\underline{\underline{6h}}_2$ aus $\underline{\underline{6b}}$ und HCl im Molverhältnis 1 : 2

Analog Vers.[20], Ansatz: 3.1 g (13.4 mmol) $\underline{\underline{6b}}$;
Kristallisation des Reaktionsrückstandes aus CH_2Cl_2/Pentanlösung bei -20°C erbrachte 0.8 g (1.9 mmol, 29%) $\underline{\underline{6h}}_2$ vom Fp. 100°C.

Analysen:

ber.	C 23.02	H 5.79	N 26.85
gef.	C 22.13	H 5.50	N 24.74

Versuch [27d]

Weitere Versuche zur Darstellung von $\underline{\underline{6h}}$ bzw. $\underline{\underline{6h}}_2$

$HgCl_2$ (1.2 g, 4.4 mmol) bildete mit 1.0 g (4.3 mmol) $\underline{\underline{6b}}$ einen flockigen, farblosen Niederschlag in Et_2O, der sich auch beim Rückflußkochen nicht auflöste. (Ausbeute an $\underline{\underline{6h}}$ < 10%, spektrosk.)[76].
Aus einer Umsetzung von $\underline{\underline{6c}}$ und $PhBCl_2$ analog Vers.[21] ließ sich weder $\underline{\underline{6h}}$ noch $\underline{\underline{6h}}_2$ isolieren. Umgekehrt traten bei einem 1 : 1-Ansatz von $\underline{\underline{6h}}$ mit dem potentiellen Endprodukt $PhBClNMe_2$ im ^{1}H- und

^{11}B-NMR-Spektrum neue Signale auf (δ^1H: 2.95(1), 2.72(1) ppm, δ^{11}B: 33.2, 30.2 ppm), die zusammen mit den von den Ausgangsverbindungen verdeckten auf eine Ringöffnung oder partielle Rückreaktion zu B-Dimethylamino-B'-chlortetrazadiborin hinwiesen.

Versuch [28a]

Darstellung von 3,6-Dibrom-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,5-tetraza-3,6-diborin, 6i, aus dem NMe_2-Derivat 6c und Me_2BBr im Molverhältnis 1 : 2

Nach Vers.[22a] wurden 4.43 g (19.6 mmol) 6c in 50 ml CH_2Cl_2 und 3.9 ml (39.9 mmol) Me_2BBr in 10 ml CH_2Cl_2 zur Reaktion gebracht. Ausbeute an Me_2BNMe_2 27.2 mmol (69%). Die Sublimation des zähen Reaktionsrückstandes brachte 1.61 g (5.41 mmol, 28%) eisartiges, farbloses 6i bei 60 - 70°C/10^{-3} Torr.

$C_4H_{12}B_2Br_2N_4$ (297.6)

Fp. 105°C (Zers.)
Sublp. 60 - 70°C/10^{-3} Torr
Molmasse: gef. m/e 296 (^{11}B, ^{79}Br)

Analysen:

ber.	C 16.14	H 4.06	N 18.83
gef.	C 15.50	H 4.31	N 18.69

In Substanz war 6i einige Zeit bei -20°C haltbar. In Lösung erfolgte bei RT unter teilweiser Zersetzung zu 5i (δ^{11}B: 24.3 ppm) Dimerisation zu $6i_2$ (δ^1H: 2.8 ppm (breit), δ^{11}B: 9.4 ppm). Auch nach 35 d bei RT war das ^{1}H-NMR-Signal für monomeres 6i (2.92 ppm) nicht vollständig verschwunden. $6i_2$ war löslich in CH_2Cl_2, fiel aus CH_2Cl_2/Pentan und Pentanlösungen auch bei -20°C stets als Öl an und ist daher nur NMR-spektroskopisch charakterisiert. Eine Sublimation von $6i_2$ erbrachte kein monomeres 6i. In der nachgeschalteten Falle (-196°C) der Sublimation, fand sich wenig 5i (Ausbeute: < 10%, δ^1H: 3.17 und 2.90 ppm, 2 : 1; δ^{11}B: 24.6 ppm).

Versuch [28b]

Weitere Versuche zur Darstellung von $\underline{\underline{6}}\,\underline{\underline{i}}$

Nach Vers.[22b] war $\underline{\underline{6}}\,\underline{\underline{i}}$ aus $\underline{\underline{6}}\,\underline{\underline{c}}$ und BBr_3 im Molverhältnis 1 : 2 bei -60°C weder in Pentan, Et_2O/Pentan noch Toluol in reiner Form zugänglich[51]. Reaktionslsgen enthielten immer größere Mengen $\underline{\underline{5}}\,\underline{\underline{i}}$, das ^{1}H-NMR-spektroskopisch identifiziert wurde.

Versuch [28c]

Versuch der Umsetzung von $\underline{\underline{6}}\,\underline{\underline{i}}$ mit Me_2BNMe_2

Bei der Umsetzung von reinem $\underline{\underline{6}}\,\underline{\underline{i}}$ mit Me_2BNMe_2 im Molverhältnis 1 : 1 in CH_2Cl_2 bei RT konnte NMR-spektroskopisch keine Reaktion festgestellt werden.

Versuch [29a]

Darstellung von dimerem 3,6-Difluor-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,5-tetraza-3,6-diborin, $\underline{\underline{6}}\,\underline{\underline{g}}_2$, aus $\underline{\underline{6}}\,\underline{\underline{c}}$ und $BF_3 \cdot OEt_2$ im Molverhältnis 1 : 2

3.16 (14.0 mmol) $\underline{\underline{6}}\,\underline{\underline{c}}$ wurden in 20 ml Et_2O gelöst und mit 3.97 g (28.0 mmol) $BF_3 \cdot OEt_2$ unter Rühren versetzt. Nach 10 h Erhitzen unter Rückfluß ließ man erkalten und pipettierte die überstehende klare Lösung von den farblosen $[F_2BNMe_2]_2$-Kristallen ab (Gesamtausbeute: 2.39 g, 12.9 mmol, 92%). Nach zweimaliger Sublimation erhielt man 1.65 g, (4.69 mmol, 67%) reines $\underline{\underline{6}}\,\underline{\underline{g}}_2$ in farblosen Kristallen vom Fp. 118 - 121°C.

In der nachgeschalteten Falle (-196°C) fand sich neben $[F_2BNMe_2]_2$ (Identifizierung wie in Versuch[24a]) wenig 3-Fluor-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,5-tetraza-3-borinan, $\underline{\underline{6}}'\underline{\underline{c}}$, als leicht kondensierbare, farblose Flüssigkeit (Molmasse: m/e 160 (^{11}B), δ^1H: 3.68(2), 2.71(6) und 2.66 ppm(6) jeweils in ein Dublett mit J 0.8 Hz aufgespalten, δ^{11}B: 21.1 ppm; auf eine Analyse wurde wegen der geringen Ausbeute verzichtet, s. auch Vers.[33f]).

$C_8H_{24}B_4F_4N_8$ (351.6)

Fp. 118 - 121°C
Sublp. 80 - 100°C/10^{-3} Torr
Molmasse: gef. m/e 352 (^{11}B)

Analysen:

ber. C 27.33 H 6.88 N 31.87
gef. C 25.19 H 7.25 N 31.33

Versuch [29b]

Darstellung von $\underline{\underline{6g}}_2$ aus $\underline{\underline{6b}}$ und SbF_3 im Molverhältnis 3 : 2

Analog Vers.[24b], Ansatz: 8.7 g (37.5 mmol) $\underline{\underline{6b}}$, 4.45 g (24.9 mmol) SbF_3, Ausbeute: $Sb(SMe)_3$ 6.4 g (24.3 mmol, 98%), $\underline{\underline{6g}}_2$ 2.34 g (6.7 mmol, 36%).

$C_8H_{24}B_4F_4N_8$ (351.6)

Sublp. 100°C/10^{-3} Torr

Analyse:

ber. C 27.33 H 6.88 N 31.87
gef. C 25.21 H 6.42 N 29.96

Versuch [30a]

Darstellung von dimerem 1,2,4,5-Tetramethyl-1,2,4,5-tetrazadiborin, $\underline{\underline{6f}}_2$[11], aus $\underline{\underline{5f}}$ und 1,2-Dimethylhydrazin im Überschuß

1.5 g (13.5 mmol) $\underline{\underline{5f}}$ wurden mit etwa 5 ml 1,2-Dimethylhydrazin mehrere Wochen auf 80°C erhitzt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile sublimierten 0.76 g (2.7 mmol, 40%) $\underline{\underline{6f}}_2$ bei 60°C/10^{-1} Torr.

$C_8H_{28}B_4N_8$ (279.6)

Fp. 120 - 121°C (subl.)
Sublp. 60°C/10^{-1} Torr
Molmasse: gef. m/e 280 (^{11}B)

Versuch [30b]

Nach [11] wurde $\underline{\underline{6f}}_2$ in 78-proz. Ausbeute bei 50 - 60°C gewonnen (Ansatz: 37.5 mmol).
Die farblosen, an Laboratmosphäre einige Zeit beständigen Kristalle zeigten mit dem in Vers.[30a] erhaltenen Produkt übereinstimmende physikalische und spektroskopische Daten.

Versuch [31a]

Umsetzung des Hexamethyltetrazadiborins, 6a, mit dem Chlorderivat 6h im Molverhältnis 1 : 1

114.7 mg (0.55 mmol) 6h und 92 mg (0.55 mmol) 6a wurden in ca. 0.4 ml CH_2Cl_2 gemischt und der Reaktionsablauf bei RT ^{1}H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Sofort nach dem Zusammengeben waren NMe- (δ^1H: 2.73 ppm (1)) und BMe-Signal (δ^1H: 0.11 ppm (1)) von 6a stark verbreitert ($h_{1/2}$: NMe: 9 Hz (normal: 2 Hz), BMe: 8 Hz (2 Hz)). Unter Aufschärfung ließen sich nach ca. 0.5 h neben den Ausgangsverbindungen (6h: δ^1H 2.87 ppm, 6a: 2.73, 0.12 ppm) neue Signale der gemischten Verbindung 6ah zuordnen* (δ^1H: 2.83 (2) und 2.78 ppm (2), beide scharf; 0.14 ppm (1)). Mit zunehmender Reaktionsdauer verschwanden die Signale von 6a und 6h zugunsten derer von 6ah; schließlich machten auch diese breiten Multipletts im NMe- und BMe-Bereich Platz, die in Verbindung mit neuen ^{11}B-NMR-Signalen und im Vergleich zur chemischen Verschiebung von $6h_2$ (δ^1H: 2.72 ppm, breit; δ^{11}B: 9.8 ppm) dimeren Strukturen $6x_2$ zugeordnet werden müssen (δ^1H: NMe: Maxima bei 2.75, 2.67, 2.63, 2.52 ppm; BMe: Maxima bei 0.08, -0.04 ppm; δ^{11}B: 8.9, 7.7, 4.7 ppm etwa 1 : 2 : 1). Die Dimerisationsvorgänge waren selbst nach 30 d bei RT nicht vollständig. Alle monomeren Produkte (6a, 6ah und 6h), zusammen mit einem geringen Anteil an Zersetzungsprodukten 5a, 5h und 5ah wurden danach durch längeres Abkondensieren im Hochvakuum entfernt. Der ölige Rückstand (^{1}H-NMR-Signale der NMe : BMe-Gruppen wie 4 : 1) konnte aus Pentan/CH_2Cl_2-Lösungen nicht zur Kristallisation gebracht werden. Er wurde der Thermolyse unterworfen (Vers.[33i]).

Versuch [31b]

Umsetzung von 6a mit dem Br-Derivat 6i im Molverhältnis 1 : 1

Analog Vers.[31a], Ansatz: 140 mg 6i und 79 mg 6a (0.47 mmol). Nach Zusammengeben der Komponenten in CH_2Cl_2 zeigte die Lösung eine tiefblaue Farbe, die einige Zeit bestehen blieb (δ^1H: 6i:

*Die Zuordnung der Signale wird durch ähnliche Veränderungen der chemischen Verschiebungen der NMe- und BMe-Signale beim Übergang von symmetrischen zu gemischten Derivaten im Triazadiborolidinsystem 5 (Abs. 2.3.1.1) gestützt.

2.93 ppm (scharf), $\underline{\underline{6a}}$: 2.72, 0.17 (breit), $\underline{\underline{6ai}}$ 2.88, 2.77, 0.17 ppm; $\underline{\underline{6x}}_2$-Derivate: Maxima bei 2.61, 2.57, 2.48, 2.40, 0.30, 0.08, -0.05 ppm; nach 6 d bei RT, braune Lösung: δ^1H: Maxima bei 2.92, 2.78, 2.63, 2.47, 2.40, 0.28, 0.07 und -0.05 ppm (alle breit); NMe : BMe ≈ 4 : 1; δ^{11}B: 30.7, 27.8 und 8.7 ppm (alle breit)). Nach Abziehen der leichtflüchtigen Bestandteile hinterblieb ein nicht kristallisierbares Öl, das der Thermolyse in Dichlorbenzol unterworfen wurde (Vers. [33j]).

Versuch [32]

B-Chlorierung des dimeren Hydridotetrazadiborins, $\underline{\underline{6f}}_2$, mit $HgCl_2$

1.4 g (5 mmol) $\underline{\underline{6f}}_2$ wurden in 30 ml Benzol aufgenommen und mit 1.36 g (5 mmol) $HgCl_2$ versetzt. Es fiel ein voluminöser, farbloser Niederschlag aus, der sich beim Erhitzen unter Rückfluß (0.25 h) unter Hg-Ausscheidung (1.00 g, 4.98 mmol, 100%) auflöste. Zunächst ausgefallene Kristalle (δ^1H: 3.02 und 2.58 ppm (beides breite Multipletts, 1 : 3), δ^{11}B: 9.0, 7.5, 5.4 und 1.7 ppm (mögliche B-H-Kopplungen nicht berücksichtigt)) wurden durch Zugabe von wenig CH_2Cl_2 in Lösung gebracht. Nach Klären der trüben Reaktionslösung schlugen Kristallisationsversuche aus Benzol, CH_2Cl_2/Pentan bei tiefen Temperaturen fehl. Der ölige Rückstand war bis 150°C/10^{-4} Torr nicht flüchtig.

Versuch [33]

Thermolyse von Tetrazadiborinen, $\underline{\underline{6x}}$

Wenn nicht anders vermerkt, wurden 0.1 - 0.5 g $\underline{\underline{6x}}$ im angegebenen Lösungsmittel bei der bezeichneten Temperatur im geschlossenen Rohr thermolysiert und der Reaktionsablauf ^{1}H- (bzw. ^{11}B-) NMR-spektroskopisch verfolgt (Signalzuordnung der Reaktionsprodukte durch Spektrenvergleich mit den Reinkomponenten im gleichen Lösungsmittel). Bei der Zeit $t_{1/2}$ war die $\underline{\underline{6x}}$-Konzentration auf die Hälfte gesunken (wegen unterschiedlicher Ausgangskonzentrationen, unterschiedlicher Reaktionstemperaturen und nicht streng erster Reaktionsordnung (siehe Vers.[34] und Abs. 2.2.1.2.4.1) sind die Reaktionsgeschwindigkeiten nur bedingt vergleichbar).

[a] Me-Derivat, $\underline{\underline{6a}}$

Genaue Untersuchungen siehe Vers.[34], $t_{1/2} \approx 4$ d bei 80°C ohne LM.

[b] SMe-Derivat, $\underline{\underline{6b}}$

$t_{1/2} \approx 3$ d bei 100°C in PhCl, Produkte: $\underline{\underline{5b}}$ (δ^1H: 2.87 (NMe und -NMeNMe-) und 1.92 ppm (SMe), 3 : 2, in PhCl) und unidentifizierte Produkte (δ^1H: 2.69 ppm breit).

[c] NMe_2-Derivat, $\underline{\underline{6c}}$

keine Reaktion nach 11 d ohne LM bei 100°C.

[d] OMe-Derivat, $\underline{\underline{6d}}$

T = 100°C, 8 d ohne LM; die Labilität der Methoxyverbindungen $\underline{\underline{6d}}$ und $\underline{\underline{5d}}$ gegenüber $B(OMe)_3$-Abspaltung (Abs. 2.2.2.1) läßt keine eindeutige Aussage über das Auftreten von $\underline{\underline{5d}}$ zu.

[e] H-Derivat, $\underline{\underline{6f}}_2$

$t_{1/2} \approx 0.5$ h bei 120°C in $C_6H_4Cl_2$, Produkte: $\underline{\underline{5f}}$ (δ^1H: 3.05 (2), 3.02 (1)ppm; δ^{11}B: 26.3 ppm (D), $^1J_{BH}$ 143 Hz, (Dublett-Schultern bei hohem Feld)), $H_2\overline{C(NH\underline{NMe})(\underline{NMeNMe})}BH$ oder Austauschprodukte (δ^1H: 3.70 ppm (D) $^3J_{HCNH}$ 6 Hz, 2.83, 2.78 und 2.27 ppm, etwa 2 : 3 : 3 : 3; δ^{11}B: Hochfeld-Schultern am ^{11}B-Signal von $\underline{\underline{5f}}$, Zuordnung in Analogie zu $\underline{\underline{6'a}}$; Verb. ist nicht unabhängig synthetisiert, es gibt keine Vergleichsdaten) und unidentifizierte Produkte (δ^{11}B: 5.1 ppm, $^1J_{BH}$ 120 Hz) (alle Werte in $C_6H_4Cl_2$).

[f] F-Derivat, $\underline{\underline{6g}}_2$

$t_{1/2} \approx 3$ h bei 110°C in PhCl, Produkte: weder in NMR- (^{1}H-, ^{11}B-Hochtemperatur) noch in präparativen Ansätzen (analog Vers.[33g]) konnte $\underline{\underline{5g}}_2$ als Thermolyseprodukt nachgewiesen werden. Wohl aber entstand das Nebenprodukt $\underline{\underline{6'c}}$ (Identifizierung wie in Vers.[29a]) in wechselnden Ausbeuten (aus 2 g $\underline{\underline{6g}}_2$ maximal 100 mg $\underline{\underline{6'c}}$).

[g] Cl-Derivate, $\underline{\underline{6h}}$ und $\underline{\underline{6h}}_2$

NMR-spektroskopisch:
$\underline{\underline{6h}}$: $t_{1/2} \approx 0.5$ h bei 80°C in PhCl (Anfangskonzentration 1.3 m)
$\underline{\underline{6h}}_2$: $t_{1/2} \approx 0.25$ h bei 80°C in PhCl (Anfangskonzentration 1.0 m)

(Zeit/Molenbruch-Diagramme und Wertetabellen im Anhang 6, Abbildungen der ^{1}H-NMR-Spektren s. Zit.[76]).

präparativ:
Um die Sublimation größerer Mengen $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{h}}$ zu vermeiden, erhitzte man 5 g (12 mmol) $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{h}}_2$ schnell auf 120°C und sublimierte die entstehenden flüchtigen Produkte kontinuierlich ab. In der Sublimille schieden sich 1.3 g farbloses $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{h}}$ ab, das noch mit 10% $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{h}}$ verunreinigt war. In der nachgeschalteten Falle (-196°C) sammelte sich weiteres $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{h}}$ (0.6 g; Gesamtausbeute 10.6 mmol, 44%) ohne weitere Nebenprodukte.

$C_3H_9B_2Cl_2N_3$ (179.7)

Fp. 50°C

Analysen:

ber.	C 20.06	H 5.05	B 12.03	Cl 39.47	N 23.39
gef.	C 19.30	H 5.27	B 11.6	Cl 39.1	N 22.70

Kristallines $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{h}}$ war mit der in Vers.[20] erhaltenen Verbindung in allen spektroskopischen und physikalischen Daten identisch.

[h] Br-Derivat, $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{i}}$

$t_{1/2} \approx 0.5$ h in PhCl bei 100°C, Produkte: $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{i}}$ (δ^1H: 2.93 ppm (breit, Hydrazin- und Iminomethylsignal); δ^{11}B: 24.9 ppm (in PhCl)) und unidentifizierte Produkte (siehe auch Vers.[28a]).

[i] 'Mischdimerisate' aus $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{a}}$ und $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{h}}$ (1 : 1) (Abs. 2.2.1.1)

$t_{1/2} \approx 0.5$ h in $C_6H_4Cl_2$ bei 100°C; Produkte: $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{a}}$ (δ^1H: 2.95 (2) 2.76 (1) und 0.29 ppm (2) in $C_6H_4Cl_2$; δ^{11}B: 30.8 ppm (breit)), $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{a}}\underline{\underline{h}}$ und $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{h}}$ traten aufgrund einer Folgereaktion mit Nebenprodukten, die NH-Funktionen tragen (Abs. 2.2.1.2.2.1) nur in untergeordnetem Maße auf; ihre NMR-Signale waren nicht vollständig aufgelöst (Abs. 2.3.1.1) und nur als Schultern an den Signalen von $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{a}}$ erkennbar (δ^1H: 3.03, 2.91 und 0.33 ppm, in $C_6H_4Cl_2$; δ^{11}B: 26.3 ppm).

[j] 'Mischdimerisate' aus 6a und 6i (1 : 1) (Abs. 2.2.1.1)

$t_{1/2}$ = 0.5 h in $C_6H_4Cl_2$ bei 100°C; Produkte: 5a (δ^1H: 2.93 (2), 2.75 (1) und 0.3 ppm (2) in $C_6H_4Cl_2$; δ^{11}B: 30.9 ppm), bez. 5ai und 5i siehe Vers.[33i] (δ^1H: 2.90 ppm (Iminomethyl von 5i), 0.36 ppm (BMe von 5ai); alle in $C_6H_4Cl_2$).

[k] NPh/BMe-Derivat, 6u

keine Reaktion nach 60 d bei 100°C in CH_2Cl_2 (Verunreinigungen <10% des Gesamtintegrals).

Versuch [34]

^{1}H-NMR-kinetische Untersuchungen der Thermolyse von 6a in Chlorbenzol und Pyridin

[a] Vorbereitung der Proben

Um Hydrolyseprodukte und andere Verunreinigungen möglichst auszuschließen, wurde in einer an das Hochvakuumsystem angeschlossenen Ganzglasapparatur sowohl das getrocknete Lösungsmittel als auch 6a in das Reaktionsgefäß kondensiert. Dazu war die Kondensationsbrücke mit zwei Vorratsgefäßen versehen, die über je einen fettfreien Hahn wechselweise zugeschaltet werden konnten. Nach dem Evakuieren und Ausheizen des als Reaktionsgefäß dienenden NMR-Rohres mußte die Apparatur vor oder zwischen den Kondensationsvorgängen nicht mehr geöffnet werden. Die Lösungen einer Versuchsreihe enthielten 6a und Lösungsmittel aus den gleichen Fraktionen (Vers.[1], Lösungsmittel nach Trocknung über dri-Na[116]) (PhCl) und CaH_2 (Pyridin) und anschließende Destillation ins jeweilige Vorratsgefäß). Um eine Anreicherung leicht- bzw. schwerflüchtiger Verunreinigungen durch die Kondensation unter gleichzeitiger kontinuierlicher Konzentrationszunahme von 6a in den Proben zu vermeiden, wurden verschieden konzentrierte Lösungen von 6a in willkürlicher Reihenfolge erstellt (Konzentrationsmessung ^{1}H-NMR-spektroskopisch, s.w.u.). Nach beendeter Kondensation wurde das Reaktionsgefäß im Vakuum abgeschmolzen.

[b] Thermolyse der Proben

Alle Proben einer Versuchsreihe wurden gleichzeitig in einem dunklen, thermostatisierten Ölbad bei 100°C thermolysiert und ^{1}H-NMR-Spektren nach verschiedenen Zeiten bei RT aufgenommen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten waren hinreichend langsam, so daß sich ein besonderes 'Abschrecken' nach der Entnahme aus dem Ölbad erübrigte. Die Meßzeit bei RT wurde von der Reaktionszeit abgezogen. Es wurde jeweils ein 500 Hz- (PhCl) bzw. 1000 Hz-(Pyridin) Spektrum (einmal integriert) und ein 250 Hz-Spektrum (2mal in verschiedenen Richtungen integriert) aufgenommen.

[c] Auswertung der NMR-Daten

Da keine absoluten Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden sollten, diente als zeitabhängiges Konzentrationsmaß das Verhältnis I [in %] der Integralsumme der 6a-Signale zum Gesamtintegral aller im ^{1}H-NMR-Spektrum auftretenden Signale. In der Abb. 22 (n.S.) ist dessen Berechnung für den ungünstigen Fall nicht völlig getrennter Signale von 6a von denen der Zersetzungsprodukte erläutert. Die Meßergebnisse sind in den Tab. und Abb. in Anhang 6 zusammengefaßt.

[d] Weitere qualitative Ergebnisse der Thermolyseversuche von 6a

Die bekannten[18] Thermolyseprodukte von 6a waren auch bei den vorliegenden Versuchen ^{1}H-NMR-spektroskopisch nachweisbar (5a: δ^1H: 2.99, 2.80 und 0.32 ppm; 6'a: 2.82, 2.78, 3.67 (D), 4.0 (T) ($^3J_{HCNH}$ 6.5 Hz) und 0.2 ppm; 6'b: δ^1H: 2.80, 2.65, 3.67 und 0.2 ppm (verdeckt von 6'a); 5m: δ^1H: 3.00, (verdeckt von 5a), 2.50 (D) $^3J_{HNCH}$ 6 Hz (fehlt manchmal in PhCl oder Pyridin) und 0.37 ppm (alle Werte ohne LM)). Die Folgeprodukte 5m und 6'b (S. 61), die bei der Thermolyse von 6a in Substanz nur untergeordnet auftraten (siehe auch Zit.[18]), waren bei längeren Reaktionszeiten vor allem in PhCl-Lösungen die Hauptzersetzungsprodukte neben 5a. 6'b (30%) konnte durch fraktionierte Destillation aller Thermolysegemische in PhCl (zus. mit dem Reaktionsgemisch aus Vers.[34f]) an einer 50-cm-Drehbandkolonne beim Sdp. 72 - 80°C/34 Torr in der 3. Frakt. zus. mit 5a (50%), 6'a (15%) und 5m (5%) angereichert und massenspektrometrisch nachgewiesen werden (5a: m/e 139 (100%),

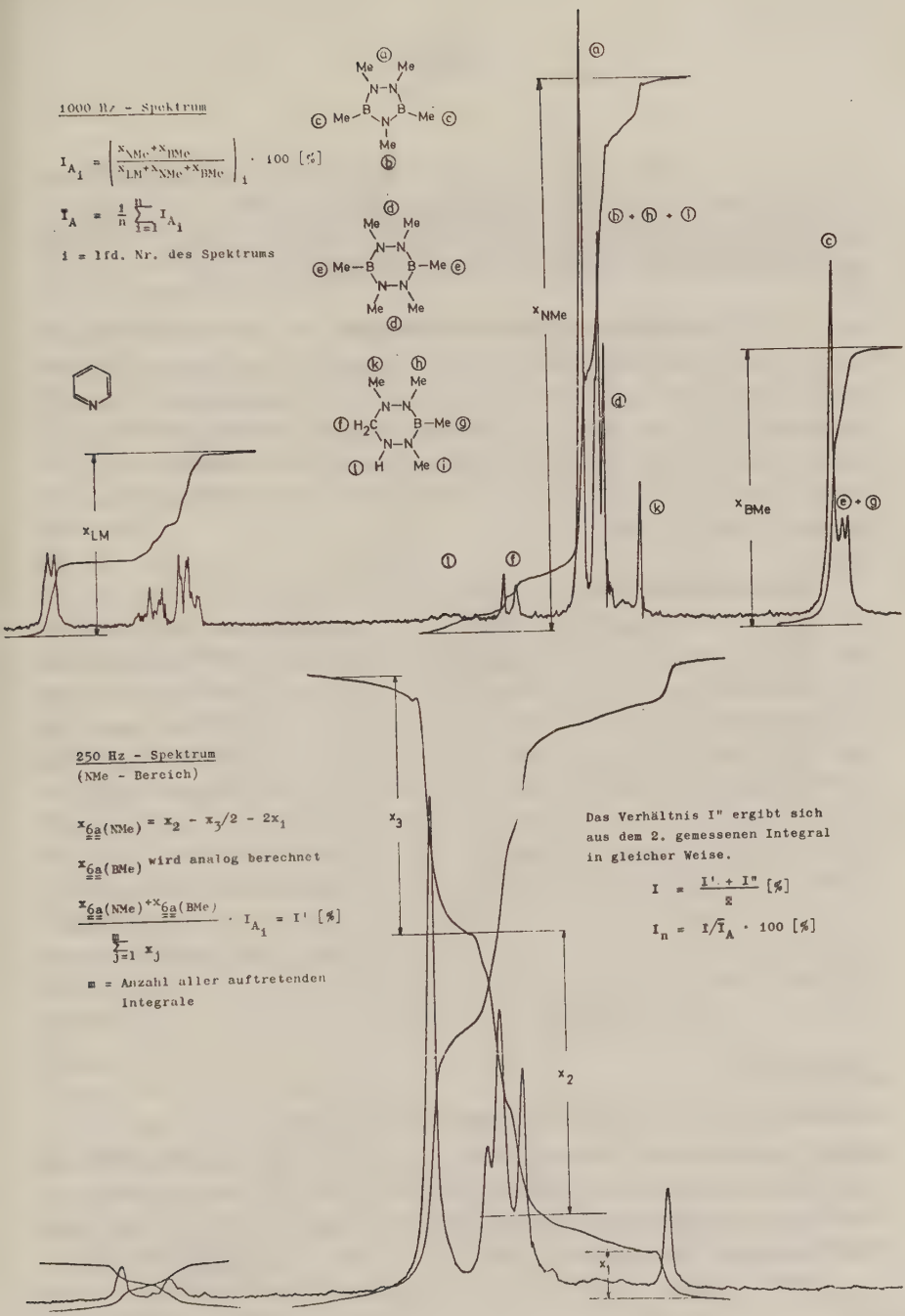


Abb. 22: ^{1}H-NMR-Spektrenbeispiel der Thermolyse von $\underline{\underline{6a}}$ in Pyridin, Anleitung zur Berechnung von I, I_n und $\bar{I}_A$ (s.Anhang 6)

6'a: m/e 142 (23%), 6'b: m/e 156 (34%) und 5m: m/e 154 (3%)). Die weiteren Fraktionen enthielten PhCl (1.Frakt.: Sdp. bis 84°C/207 Torr, 90%), 5a (2.Frakt.: Sdp. 72%C/34 Torr, 90%) und 5m (Nachlauf: Sdp. 60°C/0.5 Torr, ca. 60%).

[e] ^{1}H-NMR-Tieftemperaturuntersuchungen von 6a in Pyridin

Weder im Molverhältnis von ca. 1 : 1 noch 1 : 3 von 6a : Pyridin konnte bis -35°C eine Veränderung der Signallagen, Signalbreiten und Kopplungsmuster (beim Pyridin) ^{1}H-NMR-spektroskopisch festgestellt werden. Lösungen von 6a in Pyridin zeigten beim Abkühlen lediglich eine reversible Farbvertiefung von blaßgelb nach orange.

[f] Umsetzung von 6a mit 6'a in PhCl bei 100°C

In einem von den Thermolysereaktionen unabhängigen Versuch wurden jeweils etwa 0.1 g 6a und 6'a in PhCl auf 100°C erhitzt und die Reaktion ^{1}H-NMR-spektroskopisch verfolgt. 6a (δ^1H: 2.72 und 0.1 ppm) und 6'a (δ^1H: 3.69, 2.80, 2.75, 2.26 und 0.21 ppm, keine $^3J_{HNCH}$-Kopplung, NH nicht beobachtbar) verschwanden innerhalb von 2 d und lieferten 5a (δ^1H: 2.90, 2.77 und 0.3 ppm), 6'b (δ^1H: 3.45, 2.75, und 2.60 und 0.21 ppm (verdeckt von 6'a)) und 5m (δ^1H: 2.92 (verdeckt von 5a), 2.48 (breit) und 0.41 ppm). Dabei standen die Produkte 5a, 6'b und 5m etwa im Molverhältnis 1 : 1 : 1 (gegenüber 2 : 1 : 1 bei der Thermolyse von 6a ohne 6'a-Zugabe). Die Reaktionsmischung wurde mit den anderen thermolysierten Proben von 6a in PhCl der fraktionierten Destillation unterworfen (s.o., δ^1H alle in PhCl).

Versuch [35]

Versuch zur photolytischen Zersetzung von 6a:

Eine in Duranglas eingeschmolzene Probe von 6a wurde bei RT 8 h mit einem Hg-Hochdruckbrenner vom Typ Hanau TQ 150 bestrahlt. ^{1}H-NMR-spektroskopisch ließ sich keine Reaktion zu 5a oder anderen Produkten feststellen. Bei der anschließenden thermolytischen Zersetzung zu 5a bei 100°C verhielt sich die Probe normal.

Versuch [36]

Darstellung von 1,2,3,4-Tetramethyl-1,2,4,5-tetraza-3-borinan, $\underline{\underline{6'a}}$[18], durch Umsetzung von $\underline{\underline{6a}}$ mit Formaldehydmonomethylhydrazon im Molverhältnis 1 : 2[91]

461 mg (2.75 mmol) $\underline{\underline{6a}}$ wurden in ca. 10 ml Ether gelöst und langsam 319 mg (5.5 mmol) Formaldehydmonomethylhydrazon[92] (97 - 99% (GC), δ^1H: H_2C AB-Dublett 6.38 (D) (1) und 6.01 ppm (D) (1), $^2J_{HCH}$ 10 Hz; NMe 2.74 ppm (3); NH breit, in CH_2Cl_2, siehe Abb. 3) zugegeben. Nach Stehen über Nacht* wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand bei 10^{-4} Torr und RT in eine Falle (-196°C) kondensiert. Das Kondensat (410 mg) bestand zu 73% aus $\underline{\underline{6'a}}$ (δ^1H: 4.30 (T) ppm (1), 3.73 (D) ppm (2) $^3J_{HCNH}$ 7.5 Hz, 2.78 (3), 2.75 (3), 2.35 (3) und 0.18 ppm (3); (Lit.[18] 4.33 (T), 3.72 (D) ppm, $^3J_{HCNH}$ 7.5 Hz, 2.82, 2.78, 2.37 und 0.17 ppm; δ^{11}B: 27.8 ppm (27.9 ppm)) und jeweils 13% aus 4-Methylamino-1,2,3,5-tetramethyl-1,2,4-triaza-3,5-diborolidin, $\underline{\underline{5m}}$ (δ^1H: 3.01, 2.50 und 0.36 ppm, NH nicht beobachtbar, δ^{11}B: 30.3 ppm (Lit.[18] δ^1H: 2.98, 2.50 (D), 3.43 (Q) und 0.36 ppm; δ^{11}B: 30.6 ppm)) und vermutlich $\underline{\underline{6'b}}$, dessen NMR-Signale von denen von $\underline{\underline{6'a}}$ überdeckt wurden (bez. der Entstehung von $\underline{\underline{6'b}}$ und $\underline{\underline{5m}}$ s. Abs. 2.2.1.2.4.3 und Vers.[37a] und [34f]). Wegen der ähnlichen Siedepunkte[18] und der kleinen Substanzmenge wurde kein weiterer Versuch zur Trennung unternommen.

Versuch [37a]

Umsetzung von $\underline{\underline{6a}}$ mit Acetaldehyddimethylhydrazon[91]

986 mg (11.4 mmol) Acetaldehyddimethylhydrazon[93] wurden mit zunächst 960 mg (5.7 mmol) $\underline{\underline{6a}}$ auf 80°C erhitzt, nachdem bei RT NMR-spektroskopisch keine Reaktion festzustellen war. Der Verlust an $\underline{\underline{6a}}$ durch Thermolyse zu $\underline{\underline{5a}}$ und $\underline{\underline{6'a}}$ wurde durch mehrmalige $\underline{\underline{6a}}$-Zugabe ausgeglichen und die Reaktion nach 2 d abgebrochen, nachdem kein freies Hydrazon (δ^1H: 6.51 (Q) ppm (1), 2.62 ppm (6) und 1.78 (D), $^3J_{HCCH}$ 5 Hz; ohne LM) mehr vorhanden war. Das Produktgemisch wurde danach an einer 50 cm-Drehbandkolonne getrennt. Die Vorläufe (Sdp. 88°C/34 Torr, ca. 1.3 g) enthielten die Thermolyseprodukte von $\underline{\underline{6a}}$ ($\underline{\underline{5a}}$ und $\underline{\underline{6'a}}$). Beim Sdp. 82 - 84°C/18 Torr ging

*Der größte Teil des Hydrazons war innerhalb von 0.5 h abreagiert.

eine farblose Flüssigkeit über, die ^{1}H-NMR-spektroskopisch als äquimolares Substanzgemisch von 1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-1,2,4,5-tetraza-3-borinan, 6'f und 4-Dimethylamino-1,2,3,5-tetramethyl-1,2,4-triaza-3,5-diborolidin, 5n, erkannt wurde (s. Abb.4; 6'f: δ^1H: 3.67 (Q) ppm (1), 1.08 (D) ppm (3), $^3J_{HCCH}$ 6 Hz, 2.73 (6), 2.66 (6) und 0.21 ppm (3), δ^{11}B: 28.0 ppm (Zuordnung in Analogie zu 6'd, Abs. 2.3.1.1); 5n: δ^1H: 2.94 (6), 2.58 (6) und 0.42 ppm (6), δ^{11}B: 30.0 ppm (ohne LM); Lit.[18]: δ^1H 2.96, 2.62, 2.66 (?) und 0.43 ppm, δ^{11}B: 30.8 ppm (in CH_2Cl_2)). Die Zuordnung wird durch Anreicherung von 5n in einer höhersiedenden Fraktion (Sdp. 84 - 86°C/18 Torr) zusätzlich gestützt. Die Gesamtausbeute an 6'f/5n-Gemisch betrug 1.2 g (3.5 mmol 6'f, 31% bez. $MeHCNNMe_2$). Ein weiterer Trennversuch wurde wegen der ähnlichen Siedepunkte und geringen Substanzmenge nicht unternommen.

Versuch [37b]

Acetaldehyddimethylhydrazon und ein äquimolares Gemisch desselben mit 5a unterlagen bei 100°C innerhalb von 8 d keiner Veränderung.

Versuch [38]

Versuch der Deprotonierung von Tetrazadiborinderivaten 6a und $6f_2$ mit metallorganischen Basen

[a] Me-Derivat, 6a, und MeLi in versch. Molverhältnissen

2.17 g (12.9 mmol) 6a wurden zunächst mit 3.5 ml einer 1.5 m MeLi-Lösung in Ether versetzt und ca. 24 h bei RT gerührt. Danach erbrachte die Töpler-Analyse lediglich 0.9 mmol (17%) Methan. Die ^{1}H- und ^{11}B-NMR-Spektren zeigten neben nicht umgesetztem Ausgangsprodukt 6a (δ^1H: 2.70 und 0.10 ppm; δ^{11}B: 32.1 ppm) ein Additionsprodukt von MeLi an 6a (2 : 1) an (δ^1H: 2.19 (1) und -0.61 (1) ppm, δ^{11}B: -0.6 ppm). Weitere Zugabe von MeLi-Lösung (6a : MeLi ~ 1 : 1) erhöhte die Gasausbeute nicht und führte zu weiterer Addition an 6a (Molverhältnis 6a zu Additionsprodukt 1 : 1). Beim längeren Stehen bei RT wiesen neue Signale im NMe-Bereich (δ^1H: 2.88, 2.63 und 2.57 ppm) und ^{11}B-NMR-Signale bei 45.6 und 6.9 ppm im untergeordneten Maße auf Nebenreaktionen durch BN-Spaltung hin. Ein beschleunigter Übergang von 6a in 5a wurde nicht beobachtet.

[b] $\underline{\underline{6}}f_2$ und katalytische Mengen von Bu^tLi:
Katalytische Mengen (Molverhältnis 1 : 10) Bu^tLi blieben bei der Einwirkung auf $\underline{\underline{6}}f_2$ ohne reaktionsbeschleunigenden Effekt auf dessen Thermolyse beim Rückflußkochen in Et_2O/Pentan-Lösung.

[c] $\underline{\underline{6}}f_2$ und N-Lithio-2,2,6,6-tetramethylpiperidin im Molverhältnis 1 : 2, Umsetzung mit Me_3SiCl
2.38 g (16.9 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin wurden mit 10.2 ml einer 1.65 m Bu^nLi-Lösung in Hexan tropfenweise versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wurde erwärmt bis die Gasentwicklung beendet war. Zu der heterogenen Reaktionsmischung tropfte man 2.36 g (8.4 mmol) $\underline{\underline{6}}f_2$ in 15 ml Benzol. Das ausgefallene Lithiumpiperidid löste sich dabei auf und nach schwach exothermer Reaktion zeigten die NMR-Spektren breite unaufgelöste Signale im NMe-Bereich (δ^1H: 3.03, 2.95, 2.60 und 2.43 ppm; $\delta^{11}B$: 4.8 und -0.3 ppm (breit, keine BH-Kopplung erkennbar); $\underline{\underline{6}}f_2$ in Et_2O/Hexan unabhängig: δ^1H: 2.72 (1) und 2.60 (1) ppm; $\delta^{11}B$: 6.5 ppm, $^1J_{BH}$ = 123 Hz). Nach Zugabe von 1.82 g (16.9 mmol) Me_3SiCl schied sich ein gallertiger Niederschlag ab. Die destillative Aufarbeitung erbrachte in der 1. Fraktion (RT/20 Torr) Benzol, Hexan und silylierte Produkte (keine NMe-Signale im ^1H-NMR-Spektrum), in der 2. Fraktion (RT/0.1 Torr) 1.80 g (76%) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin neben wenig Benzol und in der 3. Fraktion (bis 110°C/0.04 Torr) 0.95 g einer unidentifizierten Flüssigkeit mit Signalen im NMe-Bereich (δ^1H: 7.4 (M), 4.25 (S), 3.18 (S), 2.92 (M), 2.68 (M), 1.48 (M), 1.06 (S) und 0.07 (M) ppm). Der Rückstand enthielt neben LiCl ein untraktierbares, schwarzes Harz (2.82 g, reagiert im Gegensatz zur 1. und 2. Fraktion heftig mit Brom/Methanol-Lösung).
$\underline{\underline{6}}f_2$ wurde von unlithiiertem Piperidin bei RT nicht angegriffen.

Versuch [39]

Darstellung von 1,2,3,4,6-Pentamethyl-1,2,4,5-tetraza-3-borinan, 6'd, aus 6a und Acetaldehydmonomethylhydrazon[111] im Molverhältnis 1 : 2[112]

Zu 3.88 g (53.8 mmol) Acetaldehydmonomethylhydrazon wurden bei RT 4.67 g (27.8 mmol) 6a gegeben. Nach 4 h Rühren war die Reaktion nahezu vollständig abgelaufen (^{1}H-NMR!). Nach Komplettierung des Umsatzes bei 60°C wurde das Reaktionsgemisch an einer 50 cm-Drehbandkolonne fraktioniert destilliert. Man erhielt 4.39 g (28.1 mmol, 52%) 6'd als farblose Flüssigkeit.

$C_6H_{17}BN_4$ (156.0)

Sdp. 69°C/10 Torr
Molmasse: gef. m/e 156 (^{11}B)

Analysen:

ber.	C 46.19	H 10.98	N 35.91
gef.	C 46.84	H 11.10	N 36.10

Versuch [40]

Darstellung von 1,2,3,4,6,6-Hexamethyl-1,2,4,5-tetraza-3-borinan, 6'e, aus 6a und Acetonmonomethylhydrazon[111] im Molverhältnis 1 : 2[112]

Analog Vers.[39], Ansatz: 6a 3.38 g (20.1 mmol), Hydrazon 3.47 g (40.3 mmol) Reaktionszeit: 5 d bei 60°C, weitere 4 d bei 80°C; Ausbeute 2.4 g (14.1 mmol, 35%).

$C_7H_{19}BN_4$ (170.1)

Sdp. 92 - 94°C/30 Torr
Molmasse: gef. m/e 170 (^{11}B)

Analyse:

ber.	C 49.44	H 11.26	N 32.95
gef.	C 49.41	H 9.47	N 32.59

Versuch [41a]

Darstellung von 2-Dimethylamino-3,4-dimethyl-1,3,4-thiadiaza-2-borolidin-5-thion, 5", durch Reaktion von 6c und CS_2 im Molverhältnis 1 : 2

3.16 g (14.0 mmol) 6c wurden in wenig CH_2Cl_2 gelöst und mit 2.11 g (27.7 mmol) CS_2 versetzt, worauf die Reaktionsmischung eine tiefgelbe Farbe zeigte. Sie wurde unter Rückfluß erhitzt bis die ^{1}H-NMR-Signale von 6c (δ^1H: 2.66 (1) und 2.53 (1) ppm) verschwunden waren. Gegen Ende der Reaktion wurden dabei noch etwa 0.4 ml CS_2 zugegeben. Nach Entfernen des überschüssigen CS_2 und CH_2Cl_2 i. Vak. lieferte eine Kurzwegfeststoffdestillation 2.18 g (11.5 mmol , 41%) 5" als nahezu farblosen Kristallkuchen.

$C_5H_{12}BN_3S_2$ (189.1)
Sdp. 134°C/10^{-4} Torr
Fp. 80 - 83°C (dest.)
Molmasse: gef. m/e 189 (^{11}B)
Analysen:

ber.	C 31.76	H 6.40	N 22.22
gef.	C 32.14	H 6.33	N 22.06

[b] 5" reagierte mit MeJ im Überschuß bei RT in CH_2Cl_2 schnell zum Isothiuroniumsalz, das als gelbes Öl anfiel und wegen mangelnder Kristallisationsneigung (aus CH_2Cl_2/Pentan, Pentan und Hexan) nur NMR-spektroskopisch identifiziert wurde (δ^1H: 4.07 (1), 3.71 (1), 2.97 (1) und 2.89 (2) ppm; δ^{11}B: 31.5 ppm).

[c] In einem Versuch im NMR-Maßstab reagierte monomeres Dichlortetrazadiborin 6h nicht mit CS_2 bei RT in CH_2Cl_2, sondern dimerisierte zu $6h_2$.

Versuch [42a]

Darstellung von B,B'-Bis(dimethylamino)triazadiborolidin, 5c, aus "polymerem Hydrazinoaminoboran" und Tris(dimethylamino)-boran im Überschuß

5 g 'polymeres Hydrazinoaminoboran' (undestillierbarer Rückstand der Darstellung von 5c oder 5d; Vers.[12] und [14]) wur-

den mit 10 ml Tris(dimethylamino)boran ohne LM 14 d unter Rückfluß erhitzt. Durch fraktionierte Destillation erhielt man 2 g $\underline{\underline{5c}}$* beim Sdp. 45°C/$10^{-4}$ Torr, das NMR-spektroskopisch mit einer authentischen Probe verglichen wurde. Es enthielt nur wenig $\underline{\underline{6c}}$. Spektroskopische Hinweise auf B-Tris(dimethylamino)-N-trimethylborazin, $\underline{\underline{1c}}$ fehlten.

Versuch [42b]

Darstellung von B,B'-Bis(methylthio)triazadiborolidin, $\underline{\underline{5b}}$, aus 'polymerem Hydrazinoaminoboran' mit Tris(methylthio)boran im Überschuß

Analog Vers.[42a], Ansatz: 4.53 g Polymeres aus Vers.[12], 10 ml $B(SMe)_3$; Reaktionsbed. 5 d bei 80°C ohne LM; Ausbeute: 4.86 g $\underline{\underline{5b}}$* (Sdp. 69°C/$10^{-4}$ Torr).

Versuch [43]

^{1}H-NMR-Versuche zum Substituentenaustausch an funktionell substituierten Triazadiborolidinen $\underline{\underline{5x}}$ und Tetrazadiborinen $\underline{\underline{6x}}$ (X ≠ Me,H)

In einem NMR-Rohr wurde die Komponente I im angegebenen Lösungsmittel auf -196°C abgekühlt, mit der Verbindung II versetzt und nach dem Durchmischen im aufgetauten Zustand die Einstellung des Austauschgleichgewichts an Hand der ^{1}H-NMR-Spektren bei RT vermessen. Das Auftreten gemischter Produkte äußerte sich in neuen Signalen im NMe- und B-Substituentenbereich, deren Lage von Konzentration und Art des Lösungsmittels abhing und deshalb nicht im einzelnen angegeben ist (NMe-Signale lagen, wie im Falle der Produkte $\underline{\underline{5ax}}$ (Abs. 2.3.1.1),

*Legt man dem 'polymeren Hydrazinoaminoboran' die Formel (-NMe-B(NMeNMe)NMeB-NMeNMe-B(NMeNMe)NMeB-)$_n$ zugrunde, so ergibt sich in Vers.[42a] eine Ausbeute von 21%, in Vers.[42b] eine von 54% bezogen auf eingesetztes Polymeres. Diese berechnete Ausbeute ist gegenüber der tatsächlichen dadurch herabgesetzt, daß das Polymere $\underline{\underline{P'}}$ (S.70) noch Dimethylaminogruppen in wechselnden Mengen bei kleiner Kettenlänge n enthält. So entstand etwa bei Vers.[42b] neben $\underline{\underline{5b}}$ im Vorlauf mit $B(SMe)_3$ abtrennbares $Me_2NB(SMe)_2$ (δ^1H: 2.86 (1) und 2.13 ppm (1)) im Molverhältnis $\underline{\underline{5b}}$: $Me_2NB(SMe)_2$ wie ca. 2 : 1. Das ließe für das in Vers.[42b] eingesetzte Polymere P' eine durchschnittliche Kettenlänge von n = 1 erwarten.

in der Regel zwischen den Extremwerten der Reinkomponenten, in schwierigen Fällen ([a]) wurde die Signalzuordnung durch erhöhte Zugabe einer Komponente und Beachtung der Intensitätsveränderungen geprüft).

t ist die Zeit, nach der das Gleichgewicht bei RT eingestellt war, in [b] und [e] wich die Gleichgewichtslage danach von der statistischen Verteilung nicht merklich ab.

Nr.	I (X)	II (X)	Eingesetzte Mengen I [g/mmol]	II [g/mmol]	t	Anzahl der neuen Signale [^{1}H-NMR] soll	ist	LM
[a]	5b (SMe)	5c (NMe_2)	0.1 ml	0.1 ml	~1 h	5 NMe, 1 SMe	4 NMe[a], 1 SMe	CH_2Cl_2
[b]	5b (SMe)	5i (Br)	0.408/2.01	0.554/2.06	<0.5 min	3 NMe, 1 SMe	3 NMe, 1 SMe	CH_2Cl_2
[c]	5c (NMe_2)	5i (Br)		Überschuß	<0.5 min	4 NMe	3 NMe[a]	CH_2Cl_2
[d][51]	6c (NMe_2)	6h (Cl)	Überschuß		<0.5 min	3 NMe	3 NMe[b]	PhCl
[e]	6b (SMe)	6c (NMe_2)	0.1/0.4	0.1/0.4	<1 d/60°	3 NMe, 1 SMe	3 NMe, 1 SMe[c]	PhCl/Bz

a) NMe_2-Gruppe des gemischten Derivats verdeckt unter der von 5c b) starke Signalverbreiterung c) nur in PhCl und Bz beobachtbar, Gleichgewichtslage in PhCl bis 100°C von der Temperatur unabhängig

Versuch [44]

<u>^{1}H-NMR-Untersuchungen zum Substituentenaustausch von funktionell substituierten Derivaten 5x mit 5a und Symmetrisierung von 5ax-Derivaten[66]</u>

Analog Vers.[43], Zuordnung der NMR-Signale der Austauschprodukte 5ax, bzw. Reinkomponenten 5x und 5a durch ^{1}H-NMR-Vergleich mit authentischen Proben (Abs. 2.3.1.1). Die Ergebnisse sind in Tab. 3 (S.73) zusammengefaßt.

Versuch [45]

<u>Versuch der Umsetzung von 6a und 6b im Molverhältnis 1 : 1</u>

0.139 g (0.83 mmol) 6a und 0.191 g (0.82 mmol) 6b wurden in ca. 0.4 ml CH_2Cl_2 gemischt. ^{1}H-NMR-spektroskopisch war weder nach 3 d bei RT noch nach 2 h bei 80°C ohne LM eine Reaktion festzustellen.

Versuch [46a]

Umsetzung des Br-Derivats 5i mit BMe_3 im Molverhältnis 1 : 4

Zu 276 mg (1.03 mmol) 5i in 0.3 ml CH_2Cl_2 wurden 4 mmol BMe_3 kondensiert und das Reaktionsgefäß (NMR-Röhrchen) abgeschmolzen. Nach dem Auftauen und Vermischen wurde der Reaktionsablauf ^{1}H-NMR-spektrometrisch bei RT verfolgt. Unter Verbrauch von 5i (δ^1H: 3.17 (2) und 2.90 ppm (1)) entstanden 5ai (δ^1H: 3.10 (1), 3.07 (1), 2.87 ppm (verdeckt) und 0.37 ppm), 5a (δ^1H: 3.03, 2.85 und 0.55 ppm) und Me_2BBr (δ^1H: 0.98 ppm) bis nach 2 h nur noch 5a (δ^1H: 3.01 (2), 2.83 (1) und 0.58 (2) ppm) neben Me_2BBr (δ^1H: 0.7 ppm) und überschüssigem Me_3B (δ^1H: 0.75 ppm) im Gleichgewicht vorlag (während die δ^1H-Werte der NMe-Signale von 5a, 5i und 5ai mit denen der Reinverbindungen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen, verändert sich δ^1H der BMe-Gruppen und δ^{11}B (BMe_3: 86.5 ppm, Me_2BBr: 44.6 ppm, 5a: 41.5 ppm) bei Anwesenheit von Me_2BBr in Abhängigkeit von dessen Konzentration. In einem unabhängigen Experiment lagen in einer Mischung von 5a und Me_2BBr wie 4 : 1 (1 : 1, ohne Me_2BBr) in CH_2Cl_2 die δ^1H-Werte bei 3.01 (3.00, 3.00) (2), 2.83 (2.80, 2.79) (1) und 0.60 (0.31, 0.31) (2) ppm (5a) und 0.88 (0.5, normal 1.2) ppm (Me_2BBr)).

Versuch [46b]

Umsetzung des Dichlortetrazadiborins, 6h, mit BMe_3 im Molverhältnis 1 : 1

Analog Vers.[46a]; Ansatz: 186 mg (0.89 mmol) 6h, 1 mmol BMe_3; Reaktionsbedingungen: 4 d bei RT.
Die NMR-Spektren sprechen zusammen mit Tieftemperaturuntersuchungen für eine Ringöffnung mit einfacher Me-Gruppenübertragung zu einem Bis(hydrazino)triboranderivat 7x (S. A9, Abs. 2.1.2.1.1) [18] neben Dimerisation von 6h zu $6h_2$. Die Bildung von 6a wurde durch Zugabe einer authentischen Probe ^{1}H-NMR-spektroskopisch ausgeschlossen.

Versuch [47a]

Darstellung von 6,6-Difluor-2,3,4,5,7,8,9,10-octamethyl-2,4,8,10-tetraza-5,7-diazonia-3,9-dibora-1,6-diboratotricyclo-[5.3.0.$0^{1,5}$]decan, $\underline{5}\underline{\underline{a}}\underline{\underline{g}}_2$, aus $\underline{5}\underline{\underline{g}}_2$ und MeLi im Molverhältnis 1 : 2

Eine Lsg. von 4.78 g (16.3 mmol) $\underline{5}\underline{\underline{g}}_2$ (Vers.[24a], [24b]) in 25 ml Et_2O wurde auf -196°C abgekühlt und mit 25 ml einer 1.3 m MeLi-Lösung in Et_2O überschichtet. Die Reaktionsmischung wurde langsam aufgetaut (3 h) und nach kurzem Rühren bei RT (0.5 h) i. Vak. vom Et_2O befreit. Bei der anschließenden Kurzwegdestillation kondensierten in der Vorlage 3.04 g (10.6 mmol, 65%) $\underline{5}\underline{\underline{a}}\underline{\underline{g}}_2$, das beim leichten Kühlen zu farblosen Kristallen erstarrte. Das Produkt enthielt kleine Mengen $\underline{5}\underline{\underline{a}}$ und wurde durch Subl. bei 40°C/10^{-4} Torr gereinigt.

$C_8H_{24}B_4F_2N_6$ (285.6)
Sublp. 40°C/10^{-4} Torr
Fp. 58 - 60°C
Molmasse: gef. m/e 286 (^{11}B)
osm. 281, 267 und 273 (in $HCCl_3$)

Analysen:

ber.	C 33.65	H 8.47	N 29.43
gef.	C 32.61	H 8.31	N 29.32

$\underline{5}\underline{\underline{a}}\underline{\underline{g}}_2$ unterlag in CH_2Cl_2 langsam bei RT und schnell bei 80°C in PhCl (Tab.3, S.73) der Symmetrisierung zu $\underline{5}\underline{\underline{a}}$ und $\underline{5}\underline{\underline{g}}_2$ neben anderen Produkten. Ähnliche Produktgemische wurden beim Umsatz von $\underline{5}\underline{\underline{a}}$ mit $\underline{5}\underline{\underline{g}}_2$ nach Vers.[44] bei 70 - 80°C und aus Vers.[47b][66] erhalten.

Versuch [47b]

Versuch der Darstellung von $\underline{5}\underline{\underline{a}}\underline{\underline{g}}_2$ aus $\underline{5}\underline{\underline{a}}\underline{\underline{b}}$ und SbF_3 im Molverhältnis 3 : 1[66]

Analog Vers.[24b], Ansatz: 2.0 g (12 mmol) $\underline{5}\underline{\underline{a}}\underline{\underline{b}}$, 0.69 g (3.9 mmol) SbF_3, 30 ml Et_2O.
$\underline{5}\underline{\underline{a}}\underline{\underline{g}}_2$ konnte dabei nicht in reiner Form isoliert werden. Neben destillativ abtrennbarem $\underline{5}\underline{\underline{a}}$ (Sdp. 60°C/18 Torr) entstanden ^1H-NMR-spektroskopisch ähnliche Produktgemische wie beim Erhitzen von $\underline{5}\underline{\underline{a}}\underline{\underline{g}}_2$ (Vers.[47a]).

Versuch [47c]

Umsetzung von $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{ag}}_2$ mit MeLi im Molverhältnis 1 : 2

Analog Vers.[47a], Ansatz: 1.18 g (4.1 mmol) $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{ag}}_2$, 6.34 ml 1.3 m MeLi-Lsg., LM: 5 ml Et_2O.
Die Reaktionsmischung blieb nach dem Auftauen und Einengen auf die Hälfte des Volumens klar. Neue Signale neben denen von $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{ag}}_2$ bei -0.47 ppm (δ^1H) und -7.7 ppm ($\delta^{11}B$) zeigten Boratbildung an, während bei RT nur langsam im Verlauf einiger Tage unvollständig $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{a}}$ (δ^1H: 3.00 (2), 2.80 (1) und 0.32 (2) ppm) neben einem farblosen Salz entstand. Die destillative Aufarbeitung erbrachte 300 mg (2.2 mmol, 26%) $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{a}}$ neben wenig $Me_2BNMeNMeBMe_2$ (Identifizierung ^1H- und ^{11}B-NMR-spektroskopisch, Sdp. 58°C/18 Torr)[18], 150 mg (0.52 mmol, 13%) Ausgangsmaterial $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{ag}}_2$ (Sublp. 40°C/10^{-4} Torr) und 0.5 g undestillierbaren Rückstand ungeklärter Natur.
Die Reaktionsprodukte stimmten mit den bei der Umsetzung von $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{g}}_2$ mit 4 Mol MeLi nach Vers.[47a] erhaltenen überein.

Versuch [48a]

Umsetzung von $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{g}}_2$ mit Pyridin im Überschuß

300 mg $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{g}}_2$ wurden in ca. 2 ml Pyridin bei RT gelöst (keine Reaktion!). Beim leichten Erwärmen (50°C 2 d oder 80°C 3 h) verschwanden die typischen Signale für $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{g}}_2$ im ^1H- und ^{11}B-NMR-Spektrum (Abb.5, S.77) und machten einem breiten ^1H-NMR-Signal bei 2.8 ppm und einem Singulett (scharf) bei 0.3 ppm im ^{11}B-NMR-Spektrum Platz.
Nach Entfernen des überschüssigen Pyridins im HV enthielt der harzige Rückstand, löslich in CH_2Cl_2 und Pentan, Pyridin im koordinierten Zustand (Änderung des Pyridinmultipletts im ^1H-NMR-Spektrum) im Molverhältnis 2 : 1. Kristallisations- und Sublimationsversuche (bis 130°C/10^{-4} Torr) wurden erfolglos abgebrochen.

[b] Hochtemperatur-^1H-NMR-Spektren von $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{g}}_2$ in Benzol (bis 80°C), PhCl (130°C), Naphthalin und Substanz (bis 160°C) zeigten keine nennenswerte Veränderung bis 140°C. Bei 160°C wurde die Substanz schnell braun und irreversibel zerstört (kein monomeres $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{g}}$ nachweisbar).

Versuch [49]

Zur Disproportionierung von $(Me_2N)_2BF$

Darstellung analog Zit.[124], Ansatz: 35 mmol $B(NMe_2)_3$, 17.5 mmol $[F_2BNMe_2]_2$, Ausbeute: 75%.
Im Gegensatz zu Zit.[124] wurden im ^{1}H-NMR- und ^{11}B-NMR-Spektrum Dubletts gefunden (δ^1H: 2.62 ppm, $^4J_{FBNCH}$ 1.3 Hz; δ^{11}B: 21.9 ppm, $^1J_{BF}$ 23 Hz; δ^{19}F: -133.6 ppm, $^1J_{BF}$ 22 Hz), die durch Doppelresonanzversuche abgesichert sind (INDOR: δ^{19}F-144.9 ± 1 ppm, $^1J_{BF}$ 25 Hz; δ^{13}C 30.2 ± 0.5 ppm, $^1J_{CH}$ 134 Hz; Vorzeichen $J_{BF} \neq J_{FBNCH}$)[128].

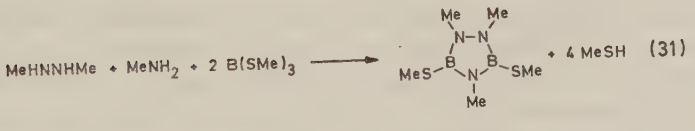
Aus abgeschmolzenen Proben von $FB(NMe_2)_2$ fielen bei RT innerhalb von 8 d nur geringe Mengen (10 Gew.-%) kristallinen Materials an, das nach Dekantieren der flüssigen Phase in flüchtiges $[F_2BNMe_2]_2$ (Sublp. 20°C/10^{-3} Torr, Fp. 100°C, δ^1H 2.31 ppm (breit); δ^{19}F -163.1 ppm (Q) $^1J_{BF}$ 39.6 Hz*, m/e 167 ($(M-19)^+$, ^{11}B)[42]; IR-Spektrum identisch mit authentischer Verbindung aus Vers.[24a] und [29a]) und wenig $F_3B{\cdot}HNMe_2$ (Sublp. 45 - 50°C/10^{-4} Torr, Fp. 48 - 50°C[129], C ber. 21.28 (gef. 20.55), H 6.25 (6.13), N 12.41 (12.44), δ^1H 2.54 ppm (breit), δ^{19}F -160.0 ppm (Q), $^1J_{BF}$ 14.7 Hz[130], m/e 94 ($(M-19)^+$, ^{11}B); IR-Spektrum und physikalische Daten identisch mit unabhängig aus $BF_3{\cdot}OEt_2$ und Me_2NH hergestelltem Produkt) als Rückstand durch vorsichtige Sublimation getrennt werden konnte. Die flüssige Phase enthielt neben überwiegend unverändertem $FB(NMe_2)_2$ ^{1}H-NMR-spektroskopisch identifiziertes $B(NMe_2)_3$ (δ^1H: 2.53 ppm) und veränderte sich innerhalb von 5 Monaten bei RT im abgeschmolzenen Zustand nicht mehr.
Unter unvollständigem Feuchtigkeitsausschluß (NMR-Rohr mit Gummistopfen) waren $BF_3{\cdot}HNMe_2$ und $B(NMe_2)_3$ Hauptprodukte der vollständigen Zersetzung von $FB(NMe_2)_2$ bei RT.

*Dem scharfen Quartett ist ein breites Signal im Zentrum überlagert, das auf eine long-range-Kopplung zu den im Vierring gegenüberliegenden Fluoratomen hinweist.

4 Zusammenfassung

Für die Darstellung einer breiten Palette B-funktioneller 1,2,4,5-Tetramethyl-1,2,4,5-tetraza-3,6-diborine, 1,2,4-Trimethyl- und 1,2,4,5-Tetramethyl-1,2,4-triaza-3,5-diborolidine erweisen sich die B-Methylthioderivate als Schlüsselverbindungen. Sie entstehen glatt durch die Kondensationsreaktionen (30) und (31) bzw. durch Silazanspaltung nach (32).

6b



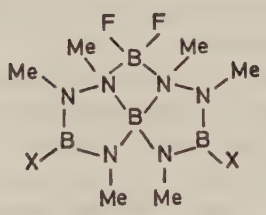
5b

5ab

Günstige Gleichgewichtslagen auf seiten der Ringprodukte bei Tris(methylthio)boran-Überschuß und kinetische Hemmung der Kondensation des Zwischenprodukts $MeNHB(SMe)_2$ zu Polymeren oder Borazinen bei (31) verhindern störende Nebenreaktionen.
Die unterschiedliche Reaktivität der Tetrazadiborine und Triazadiborolidine tritt in der Komproportionierung von 6b mit thermodynamisch stabilem 2,4,6-Tris(methylthio)-1,3,5-trimethylborazin zu 5b zutage. Die Reaktion ist - wie (31) - mercap-

tankatalysiert.
Des weiteren findet man bei Substitution des Methylthiorests mit Dimethylamin und Methanol und bei Austausch der Methylthio- und Dimethylaminogruppe mit Lewis- und Brønsted-Säuren $PhBCl_2$, BCl_3, PCl_3, HCl, BBr_3, Me_2BBr und BF_3 größere Selektivität beim Fünfring bezüglich der Bildung des Substitutionsprodukts. Die konkurrierende Ringspaltung läßt sich bei der Darstellung der Halogenverbindungen durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen und -partner zurückdrängen. Es bewährte sich die Reaktionsführung bei tiefen Temperaturen ($<0^oC$) in Anwesenheit von Ether und der Einsatz schwächerer Lewissäuren (Me_2BBr statt BBr_3, PCl_3 statt BCl_3 oder $PhBCl_2$ und $BF_3 \cdot OEt_2$ oder SbF_3 statt BF_3).
Im Gegensatz zu den Triazadiborolidinen erweisen sich besonders lewisacide Tetrazadiborine als thermolabil und gehen in die entsprechenden Fünfringe über. Aufgrund der Substituenteneffekte und Lösungsmittelabhängigkeiten ist die Teilnahme eines käfigförmigen Dimeren mit S_4-Symmetrie[15,16], das für die Sechsringe mit den Borsubstituenten X = H, F und Cl in Substanz faßbar ist, bei dieser Ringverengungsreaktion wahrscheinlich. Als Nebenprodukte entstehen dabei 1,2,4,5-Tetraza-3-borinane, die ebenfalls aus dem Hexamethyltetrazadiborin und Hydrazonen zugänglich sind. Einem Formaldehydmethylhydrazon-Intermediat kann nach einführenden Untersuchungen des Reaktionsverlaufs auch Bedeutung bei der Thermolyse der Tetrazadiborine zukommen.
Die große Tendenz der Tetrazadiborine unter Veränderungen des Ringgerüsts abzureagieren, zeigt sich in der spezifischen Spaltung des 8π-Sechsringes mit weiteren Heteromehrfachbindungssystemen[57]. Schwefelkohlenstoff reagiert mit dem Bis(dimethylamino)derivat quantitativ zum 2-Dimethylamino-3,4-dimethyl-1-thia-3,4-diaza-2-borolidin-5-thion (6π-Elektronen), während die exocyclische BN-Bindung intakt bleibt.
Unter ähnlichen Bedingungen sind Triazadiborolidine inert. In B-Substituentenaustauschreaktionen (X = Me mit F, Cl und Br) und Kondensationen zu Polymeren unter BX_3-Abspaltung (X = OMe > NMe_2) zeigen die 6π-Systeme ihre kinetische Labilität, reagieren aber vornehmlich unter Erhalt der Fünfringstruktur. Dies gilt mit Einschränkung auch für die Umlagerung der Fluorderivate 5g und 5ag

zu erstmals beobachteten "anomalen Dimeren" $\underline{\underline{5g}}_2$ und $\underline{\underline{5ag}}_2$, die spektroskopisch und im Falle von $\underline{\underline{5g}}_2$ durch Röntgenstrukturanalyse gesichert sind[122]. Alle Umlagerungen sind unter Teilnahme tetrakoordinierter Übergangszustände oder Zwischenstufen zu ver-



$\underline{\underline{5g}}_2$: X = F

$\underline{\underline{5ag}}_2$: X = Me

stehen, deren leichte Bildung im Vergleich zu stärker "delokalisierten" Borazinen die unsymmetrische Ladungsverteilung in den 6π-Fünfringen erkennen läßt.

Die unterschiedlichen Reaktivitäten und Stabilitäten der Tetrazadiborine bzw. Triazadiborolidine sind Ausdruck der unterschiedlichen strukturellen Gegebenheiten, erkennbar an den spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen. Nach EHMO-Abschätzungen am Hexamethyltetrazadiborin in Verbindung mit den He(I)-Photoelektronenspektren liegen die 8π-Elektronen-Sechsringsysteme in einer verdrillten Konformation mit D_2-Symmetrie vor. Diese ist mit einer schlechten Abschirmung des Bors in den ^{11}B-NMR-Spektren im Einklang und wurde beim Bis(dimethylamino)derivat durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt[71].

Die gute Abschirmung der ^{11}B-Kerne der Triazadiborolidine und Tetrazaborinane legt eine unverdrillte planare Umgebung der Boratome in diesen BN-Heterocyclen nahe. Im Sechsring verhindert möglicherweise ein Abknicken an der CN_2-Einheit eine übergroße "lone pair"-Wechselwirkung in den Hydrazinbrücken. Verschiedene Konformere auf der Basis dieser vermuteten Sechsring-envelope-

Struktur sind bei tiefen Temperaturen ^{1}H-NMR-spektroskopisch an einem Derivat nachweisbar.
Auch die Zuordnung der PE-Spektren gelingt durch verschiedene Verfahren (CNDO/S, EHT, LCBO) aufgrund der angenommenen Strukturen. Eine Verdrillung führt für die Triazadiborolidine nach EHMO-Rechnungen zu einem Verlust in der Gesamtenergie. Unterschiedliche Borsubstitution verändert die Spektren der Tetrazadiborine und Triazadiborolidine gleichsinnig. Systematische Abweichungen sind nicht festzustellen.
All dies läßt sich im Hinblick auf den Widerstreit zwischen "lone pair"-Wechselwirkung in der Hydrazinbrücke I und Absättigung der Elektronenlücke am Bor im BN_2-Fragment II (S. 4) verstehen. Selbst mit den elektronegativsten Substituenten mit geringem +M-Effekt (X = Cl, Br) wird offenbar keine Einebnung des 8π-Systems der Tetrazadiborine erreicht. Die Folge ist eine intermolekulare Absättigung der Elektronenlücke am Bor durch Dimerisation - eine für Bis(amino)boransysteme ungewöhnliche Eigenschaft - oder die Zersetzung zu den thermodynamisch stabileren Tetrazaborinanen und Triazadiborolidinen. In letzteren reicht der Energiegewinn durch Ladungsdelokalisation in zwei Bor-p_z-Orbitale, unabhängig vom Substituenten X, offenbar aus, um im Verein mit der cyclischen Fixierung im Fünfring eine "lone pair"-Wechselwirkung längs der NN-Bindung in planaren Molekülen zu kompensieren.

Trotz des großen Elektronegativitätsunterschieds zwischen Stickstoff und Bor erweisen sich einfache π-Modelle zur Beschreibung und Interpretation der Elektronenstruktur der behandelten BN-Heterocyclen als geeignet. Auch bei Gültigkeit der Hückel$(4n + 2)\pi$-Elektronenregel sind Triazadiborolidine dennoch keine "Aromaten", besitzen jedoch gegenüber den 8π-Tetrazadiborinen die günstigere elektronische Struktur, die sich in erhöhter kinetischer und thermodynamischer Stabilität des Ringgerüsts gegenüber Elektrophilen und Nucleophilen zu erkennen gibt. Für die BN-Chemie typische kleine Aktivierungsenergiedifferenzen bei im großen und ganzen schnell verlaufenden, meist thermodynamisch kontrollierten Reaktionen verwischen zu erwartende Selektivitätsunterschiede. Die fortschreitende Kenntnis über Strukturen und Bindungs-

eigenschaften durch die spektroskopischen Methoden entbindet den präparativen Chemiker auf diesem Gebiet daher -leider- nur unvollständig von der empirischen Suche nach geeigneten Reaktionsbedingungen und -partnern.

5 Literaturverzeichnis

1) A.STOCK und E.POHLAND, Chem.Ber. 59,2215(1926).

2) H.STEINBERG und R.J.BROTHERTON, Organoboron Chemistry, Vol.2, J.Wiley u. Sons - Interscience, New York (1966).

3) E.WIBERG, Naturwissensch. 35,212(1948).

4) K.NIEDENZU und J.W.DAWSON, Anorg. u. Allgem. Chemie in Einzeldarstellungen, Bd. VI, Boron - Nitrogen Compounds, Springer-Verlag, Berlin (1965);
a) ibid. S.130 und loc.zit.

5) H.WERNER, R.PRINZ und E.DECKELMANN, Chem.Ber. 102,95(1969).

6) a) J.KRONER, D.PROCH, W.FUSS und H.BOCK, Tetrahedron 28, 1585 (1972) und loc.zit.;
b) H.BOCK und W.FUSS, Chem.Ber. 104,1687(1971);
c) S.D.PEYERIMHOFF und R.BUENKER, Theoret.Chim.Acta, Berlin 19, 1(1970).

7) Progress in Boron Chemistry, Pergamon Press, Oxford
a) D.S.MATTESON, 3,132(1970);
b) B.M.MIKHAILOV, ibid. S.313;
c) H.NÖTH, ibid. S.211;
d) M.J.S.DEWAR, 1,235(1964).

8) a) H.HESS, Angew.Chem. 79,995(1967); ibid.Intern.Edit. 6,975(1967);
b) P.I.PAETZOLD, Vortrag bei IMEBORON III, Ettal (1976).

9) a) R.GOMPPER und G.SEYBOLD, Angew.Chem. 80,804(1968); ibid.Intern. Edit. 7,824(1968);
b) H.KIMLING und A.KREBS, Angew.Chem. 84,952(1972); ibid.Intern. Edit. 11,932(1972)
c) G.MAIER und A.ALZÉRRECA, Angew.Chem. 85,1056(1973); ibid.Intern. Edit. 12,1015(1973).

10) W.REGNET, Dissertation, Univ. München (1973).

11) a) H.NÖTH und W.REGNET, Chem.Ber. 102,167(1969);
b) H.NÖTH und W.REGNET, ibid. S.2241 (1969).

12) H.NÖTH und W.REGNET, Z.Naturforsch. 18b,1138(1963).

13) H.NÖTH und W.REGNET, Z.anorg.allg.Chem. 352,1(1967).

14) K.NIEDENZU, P.FRITZ und H.JENNE, Angew.Chem. 76,535(1964); ibid. Intern.Edit. 3,506(1964).

15) a) J.J.MILLER und F.A.JOHNSON, J.Amer.Chem.Soc. 90,218(1968);
b) J.J.MILLER und F.A.JOHNSON, Inorg.Chem. 9,69(1970).

16) P.C.THOMAS und I.C.PAUL, Chem.Comm. 1968,1930.

17) V.D.ZAKHAROV, G.V.LAGODZINSKAJA, V.S.NIKITIN, B.M.ESEL'SON, A.F.ZHIGACH und G.N.NECHIPORENKO, Russ.J.Phys.Chem. 49,475(1975)

18) D.NÖLLE, Dissertation, Univ. München (1975).

19) D.NÖLLE und H.NÖTH, Angew.Chem. 83,112(1971); ibid.Intern.Edit. 10,126(1971).

20) D.NÖLLE und H.NÖTH, Z.Naturforsch. 27b,1425(1972).

21) GMELIN, Handbuch der anorg. Chemie, Erg.-Werk zur 8. Auflage
a) Bd. 23, Springer - Verlag, Berlin (1975) und loc.zit.;
b) Bd. 13, Springer - Verlag, Berlin S.116 (1975);
c) Bd. 34, Springer - Verlag, Berlin S.119 (1976);
d) Bd. 13, Springer - Verlag, Berlin S.152 (1975).

22) Advances in Chemistry Series, 42 Boron - Nitrogen Chemistry, Amer.Chem.Soc., Washington D.C. (1964):
a) H.NÖTH und W.REGNET, ibid. S.166;
b) H.BEYER, J.B.HYNES, H.JENNE und K.NIEDENZU, ibid. S.266;
c) R.HOFFMANN, ibid. S.78; J.J.KAUFMAN und J.R.HAMANN, ibid. S.95; M.J.S.DEWAR, ibid. S.227.

23) H.NÖTH, Habilitationsschrift, Univ. München (1961).

24) B.WRACKMEYER, Dissertation, Univ. München (1973).

25) J.KRONER, D.NÖLLE und H.NÖTH, Z.Naturforsch. 28b,416(1973).

26) J.KRONER, H.NÖTH und K.NIEDENZU, J.Organometal.Chem. 71,165(1974

27) H.-O.BERGER, J.KRONER und H.NÖTH, Chem.Ber. 109,2266(1976).

28) D.W.TURNER, C.BAKER und C.R.BRUNDLE, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley-Interscience, London (1970).

29) W.GERRARD, H.R.HUDSON und E.F.MOONEY, J.Chem.Soc. [London] 1962,113.

30) R.HOFFMANN, J.Chem.Physics 39,1397(1963).

31) a) J.DEL BENE und H.H.JAFFÉ, J.Chem.Physics 48,1807,4050(1968);
b) ibid. 49,1221(1968);
c) ibid. 50,563,1126(1969).

32) K.NIEDENZU, H.BEYER und J.W.DAWSON, Inorg.Chem. 1,738(1962).

33) M.F.LAPPERT, M.K.MAJUMDAR und B.P.TILLEY, J.Chem.Soc. A 1966, 1590.

34) B.M.MIKHAILOV und T.K.KOZMINSKAYA, Izvest.Acad.Nauk. SSSR, Ser.Khim. 1965,439.

35) B.M.MIKHAILOV und A.F.GALKIN, Izvest.Acad.Nauk. SSSR, Ser.Khim. 1969,604; Bull.Acad.Sci. USSR Div.Chem.Sci. 1969, 539.

36) H.J.SCHLESINGER et al., Univ. of Chicago, Hydrides and Borohydrides of Light Weight Elements, Annual Technical Report;
a) ibid. 1954-1955;
b) ibid. 1955-1956 ; c) ibid. 1952-1953

37) H.NÖTH, Z.Naturforsch. 15b,327(1960).

38) a) W.G.PATERSON und M.ONYSZCHUK, Can.J.Chem. 39,986(1961);
b) ibid. 39,2324(1961).

39) R.K.PEARSON und J.W.FRAZER, J.Inorg.Nucl.Chem. 21,188(1961).

40) a) M.J.STEINDLER und H.J.SCHLESINGER, J.Amer.Chem.Soc. 75,756 (1953);
b) H.J.EMELÉUS und F.G.A.STONE, J.Chem.Soc. [London] 1951,840.

41) L.K.PETERSON und G.L.WILSON, Can.J.Chem. 49,3170(1971).

42) J.F.BROWN, J.Amer.Chem.Soc. 74,1219(1952).

43) A.MELLER und E.SCHASCHEL, Inorg.Nucl.Chem.Lett. 2,41(1966).

44) A.MELLER, Fortschr.chem.Forsch. 15,146(1970).

45) K.NIEDENZU, D.H.HARRELSON und J.W.DAWSON, Chem.Ber. 94,671(1961).

46) A.FINCH, J.B.LEACH und J.H.MORRIS, Organometal.Chem.Rev. A4, 1(1969).

47) H.NÖTH und U.SCHUCHARDT, Chem.Ber. 107,3104(1974).

48) H.VAHRENKAMP, Dissertation, Univ. München (1967).

49) a) T.TAEGER, Dissertation, Univ. München, in Vorbereitung;
b) D.NÖLLE, H.NÖTH und T.TAEGER, Chem.Ber., im Druck;
c) T.TAEGER, priv. Mitteilung.

50) K.ZECHEL, Anorg. Fortgeschrittenenpraktikum, Univ. München (1966).

51) D.EMBERGER, Anorg. Fortgeschrittenenpraktikum, Univ. München (1973).

52) a) B.M.MIKHAILOV und A.F.GALKIN, Izvest.Acad.Nauk. SSSR, Otdel. Khim.Nauk. 1961,371;
b) ibid. 1962,619.

53) R.H.CRAGG, J.P.HUSBAND und A.F.WESTON, J.Inorg.Nucl.Chem. 35, 3685(1973).

54) B.M.MIKHAILOV und V.A.DOROKHOV, Bull.Acad.Sci. USSR, Div.Chem. Sci. (Engl. Transl.), 1961,1251.

55) B.M.MIKHAILOV und T.K.KOZMINSKAYA, Izvest.Acad.Nauk. SSSR, Otdel.Khim.Nauk. 1960,2247.

56) J.R.BLACKBARROW, J.E.BLACKMORE und J.C.LOCKHARDT, J.Chem.Soc. A 1971,49.

57) H.-P.POMMERENING, Zulassungsarbeit zur Lehramtsprüfung, Univ. München (1975).

58) H.NÖTH und H.VAHRENKAMP, Chem.Ber. 99,1049(1966).

59) M.F.LAPPERT und M.K.MAJUMDAR, Proc.Chem.Soc. 1961,425.

60) H.C.NEWSOM, W.G.Woods und A.L.McCLOSKEY, Inorg.Chem. 2,36(1963);
a) U.S.Pat. 3.072.718 (1963);
b) U.S.Pat. 3.082.252 (1963).

61) V.GUTMANN und A.MELLER, Österr.Chem.-Ztg. 66,324(1965).

62) O.J.SCHERER, Organometal. Chem.Rev., Sect. A 3,245(196).

63) E.W.ABEL und R.P.BUSH, J.Organometal.Chem. 3,245(1965).

64) H.NÖTH, W.TINHOF und T.TAEGER, Chem.Ber. 107,3113(1974).

65) a) K.BARLOS, Diplomarbeit, Univ. München (1974);
b) Vortrag beim I. Int. Symposium f. anorg. Heterocyclen, Besançon (1975);
c) K.BARLOS und H.NÖTH, Chem.Ber., im Druck;
d) K.BARLOS, priv. Mitteilung.

66) W.REICHENBACH, Zusassungsarbeit zur Lehramtsprüfung, Univ. München (1976).

67) J.KRONAWITTER und H.NÖTH, Chem.Ber. 105,2423(1972).

68) A.FINCH und J.PEARN, Tetrahedron 20,173(1964).

69) R.GOETZE, Disseration, Univ. München (1976).

70) J.KRONER, D.NÖLLE, H.NÖTH und W.WINTERSTEIN, Z.Naturforsch. 29b,476(1974).

71) J.C.HUFFMAN, H.FUSSTETTER und H.NÖTH, Z.Naturforsch. 31b, 289(1976).

72) K.NIEDENZU, Inorg.Chem. 1,943(1962).

73) K.MÖDERITZER, J.R.VAN WAZER und R.JOHN, Inorg.Chem. 7,2105(1968).

74) G.R.EATON und W.N.LIPSCOMB, NMR-Studies of Boronhydrides and Related Compounds, W.A.Benjamin Juc., New York (1969).

75) R.H.CRAGG, M.NAZERY und A.F.WESTON, Inorg.Nucl.Chem.Lett. 9, 497(1973).

76) W.WINTERSTEIN, Diplomarbeit, Univ. München (1973).

77) A.J.BANISTER und N.N.GREENWOOD, J.Chem.Soc. [London] 1965,1534.

78) G.D.McLEOD, US Pat. 2.768.192 (1956).

79) K.NIEDENZU, H.BEYER und H.JENNE, Chem.Ber. 96,2649(1963).

80) M.F.HAWTHORNE und A.R.PITOCHELLI, J.Amer.Chem.Soc. 83,1345(1961).

81) M.F.LAPPERT und G.SRIVASTAVA, Inorg.Nucl.Chem.Lett. 1,53(1965).

82) H.FUSSETTER, Dissertation, Univ. München, in Vorbereitung.

83) H.NÖTH, W.A.DOROCHOV, P.FRITZ und F.PFAB, Z.anorg.allg.Chem. 318,293(1962).

84) R.SCHAEFFER, M.STEINDLER, L.HOHNSTEDT, H.S.SMITH, L.B.EDDY und H.J.SCHLESINGER, J.Amer.Chem.Soc. 76,3303(1954).

85) R.MARUCA, O.T.BEACHLEY,JR., und A.W.LAUBENGAYER, Inorg.Chem. 6, 575(1967) und loc.zit.

86) J.K.RUFF, J.Amer.Chem.Soc. 83,1798(1976).

87) H.NÖTH und P.WOLFGARDT, Z.Naturforsch. 31b,697(1976).

88) P.A.S.SMITH, The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, W.A.Benjamin, Inc., New York,
a) Vol. I (1965);
b) Vol.II (1966).

89) A.H.CLARK und C.A.ANDERSON, Chem.Comm. 1969,1082.

90) H.NÖTH und H.VAHRENKAMP, Chem.Ber. 100,3353(1967).

91) H.HUSSEL, Anorg. Fortgeschrittenen-Praktikum, Univ. München (197

92) D.M.LEMAL, F.MENGER und E.COATS, J.Amer.Chem.Soc. 86,2395(1964).

93) dargestellt nach allgemeiner Vorschrift in Zit.[111].

94) C.A.COULSON, Die chemische Bindung, S.177, S.Hirzel-Verlag, Stuttgart (1969).

95) Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, Bd.X/2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1967).

96) Y.TOMIIE, C.-H.KOO und I.NITTA, Acta Crist. 11,774(1958).

97) W.H.BEAMER, J.Amer.Chem.Soc. 70,2979(1948).

98) W.C.DANEN und F.A.NEUGEBAUER, Angew.Chem. 87,823(1975); ibid. Intern.Edit. 14,783(1975).

99) H.NÖTH und H.SUCHY, Chem.Ber. 104,549(1971).

100) H.NÖTH, W.REGNET, H.RIHL und R.STANDFEST, Chem.Ber. 104,722(1971

101) a) E.D.HUGHES und C.K.INGOLD, Quart.Rev. 6,34(1952);
b) D.V.BANTHORPE und M.O'SULLIVAN, J.Chem.Soc., Perkin Trans. 1973,551.

102) A.B.BURG, J.Amer.Chem.Soc. 83,2226(1961).

103) R.GOETZE und H.NÖTH, Z.Naturforsch. 30b,875(1975).

104) H.J.EMELÉUS und G.J.VIDELA,
a) Proc.Chem.Soc. 1957,288;
b) J.Chem.Soc. 1959,1306.

105) A.MELLER, Monatsh.Chem. 99,1649(1968).

106) H.NÖTH und B.WRACKMEYER, Chem.Ber. 107,3089(1974).

107) H.NÖTH und B.WRACKMEYER, Chem.Ber. 107,3070(1974) und loc.cit.

108) M.W.RATHKE und R.KOW, J.Amer.Chem.Soc. 94,6854(1972).

109) N.E.MILLER und E.L.MUETTERTIES, Inorg.Chem. 3,1196(1964).

110) B.R.GRAGG und G.E.RYSCHKEWITSCH,
a) J.Amer.Chem.Soc. 96,4717(1974).
b) Inorg.Chem. 15,1201(1976).

111) B.V.JOFFE, V.S.STOPSKII und Z.J.SERGEEVA, Zhur.Org.Khim.4,986 (1968).

112) E.BACHHOFER, Anorg. Fortgeschrittenen-Praktikum, Univ. München (1976).

113) D.NÖLLE, priv. Mitteilung.

114) G.HÜBLER, Dissertation, Univ. München, in Vorbereitung

115) R.H.CRAGG, M.F.LAPPERT, H.NÖTH, P.SCHWEIZER und B.P.TILLEY, Chem.Ber. 100,2377(1967).

116) J.T.BAKER CHEMICAL Co., Phillipsburg, N.Y.

117) a) J.C.LOCKHARDT, Chem.Rev. 65,131(1965);
b) K.MOEDRITZER, Adv.Organomet.Chem. 6,171(1968).

118) K.NIEDENZU, H.BEYER, J.W.DAWSON und H.JENNE, Chem.Ber. 96, 2653(1963).

119) G.ABELER, H.BAYERHUBER und H.NÖTH, Chem.Ber. 102,2249(1969).

120) H.J.SCHLESINGER, D.M.RITTER und A.B.BURG, J.Amer.Chem.Soc. 60, 1296(1938).

121) F.ZETTLER, H.HESS, W.SIEBERT und R.FULL, Z.anorg.allgem.Chem. 420,285(1976).

122) H.FUSSTETTER, H.NÖTH und W.WINTERSTEIN, Chem.Ber., im Druck.

123) A.B.BURG und J.BANUS, J.Amer.Chem.Soc. 76,3903(1954).

124) H.NÖTH und H.VAHRENKAMP, Chem.Ber. 99,2757(1966).

125) A.DORNOW und H.H.GEHRT, Z.anorg.allgem.Chem. 294,81(1958).

126) C.A.BROWN und R.C.OSTHOFF, J.Amer.Chem.Soc. 74,2340(1952).

127) T.-T.WANG, P.J.BUSSE und K.NIEDENZU, Inorg.Chem. 9,2150(1970).

128) a) Doppelresonanzversuche nach der INDOR-Methode[b] wurden dankenswerterweise von Herrn Dr.B.WRACKMEYER in London bei Prof.McFarlane ausgeführt,
b) W.McFARLANE, Ann.Rep. NMR Spectrosc. 1,135(1968).

129) P.BUCHHEIT, Dissertation Univ. München (1942).

130) C.W.HEITSCH, Inorg.Chem. 4,1019(1965).

131) unabhängige Messung.

132) J.GOUBEAU und H.WITTMEYER, Z.anorg.allg.Chem. 270,16(1952).

133) a) P.I.PAETZOLD umd H.MAISCH, Chem.Ber. 101,2870(1968);
b) P.I.PAETZOLD und G.STOHR, ibid. 101,2874(1968).

134) R.J.BROTHERTON, A.L.McCLOSKEY, L.L.PETTERSON und H.STEINBERG, J.Amer.Chem.Soc. 82,6242(1960).

135) H.NÖTH, W.A.DOROCHOV, P.FRITZ und F.PFAB, Z.anorg.allg.Chem. 318,293(1962).

136) P.I.PAETZOLD und W.HANSEN, Z.anorg.allg.Chem. 345,79(1966).

137) H.NÖTH und P.FRITZ, Z.anorg.allg.Chem. 322,304(1963).

138) H.H.HATT, Org.Synth., Coll.Vol. 2,208, John-Wiley, Interscience, New York (1957).

139) W.SUNDERMEYER und W.VERBECK, Ger.Pat. 1.239.687 (1967).

140) A.B.BURG und F.M.GRABER, J.Amer.Chem.Soc. 78,1523(1956).

141) E.B.BRADLEY, R.H.HERBER, P.J.BUSSE und K.NIEDENZU, J.Organometal.Chem. 52,297(1973).

142) D.NÖLLE, H.NÖTH und W.WINTERSTEIN, Z.anorg.allg.Chem. 406,235 (1974).

143) J.KRONER, D.NÖLLE, H.NÖTH und W.WINTERSTEIN, Chem.Ber. 108, 3807(1975).

144) C.J.JAMESON und H.S.GUTOWSKY, J.Chem.Phys. 40,1714(1964).

145) C.H.DUNGAN und J.R.VAN WAZER, Compilation of Reported ^{19}F-Chemical Shifts, Wiley-Interscience, New York (1970).

146) J.M.MILLER und M.ONYSZCHUK, Can.J.Chem. 42,1518(1964).

147) H.M.SEIP, R.SEIP und K.NIEDENZU, J.Mol.Struct. 17,361(1973).

148) Annual Reports of NMR-Spectroscopy, Academic Press, London;
a) Vol. 4, 70(1971);
b) ibid. S.42;
c) Vol. 1, 58(1968);
d) Vol. 3, 99(1970).

149) a) Handbook of Chemistry and Physics, 55.Aufl., CRC Press, Inc., Cleveland (1974);
b) H.STAAB, Einführung in die theoretische Chemie, 4.Aufl., Verlag Chemie, Weinheim (1966);
c) F.A.COTTON und G.WILKINSON, Anorganische Chemie, Verlag Chemie-Interscience, Weinheim (1967);
d) J.D.ROBERTS und M.C.CASERIO, Modern Organic Chemistry, W.A.Benjamin, Inc. New York (1967).

150) a) T.KOOPMANS, Physica 1,104(1933);
b) W.G.RICHARDS, J.Mass.Spectrom. Ion Physics 2,419(1969).

151) H.BOCK und B.G.RAMSAY, Angew.Chem. 85,773(1973); ibid.Intern. Edit. 12,734(1973).

152) a) P.RADEMACHER, Angew.Chem. 85,410(1973); ibid.Intern.Edit. 12,408(1973);
b) Tetrahedron Lett. 1974,83;
c) Chem.Ber. 108,1548(1975).

153) a) S.F.NELSON und J.M.BUSCHEK, J.Amer.Chem.Soc. 95,2011(1973);
b) ibid. 95,2013(1973);
c) ibid. 96,2392(1974);
d) ibid. 96,6982(1974);
e) ibid. 96,6987(1974);
f) ibid. 96,7930(1974).

154) J.KRONER, Habilitationsschrift, Univ. München (1976).

155) E.A.GUGGENHEIM, Trans.Farad.Soc. 45,714(1949).

156) H.NÖTH und R.ULLMANN, Chem.Ber. 108,3125(1975).

157) N.N.GREENWOOD und J.WALKER, J.Chem.Soc. A 1967,959.

158) Die Tieftemperaturröntgenstrukturanalysen wurden von H.FUSSTETTER bei Prof.SCHNERING in Stuttgart durchgeführt.

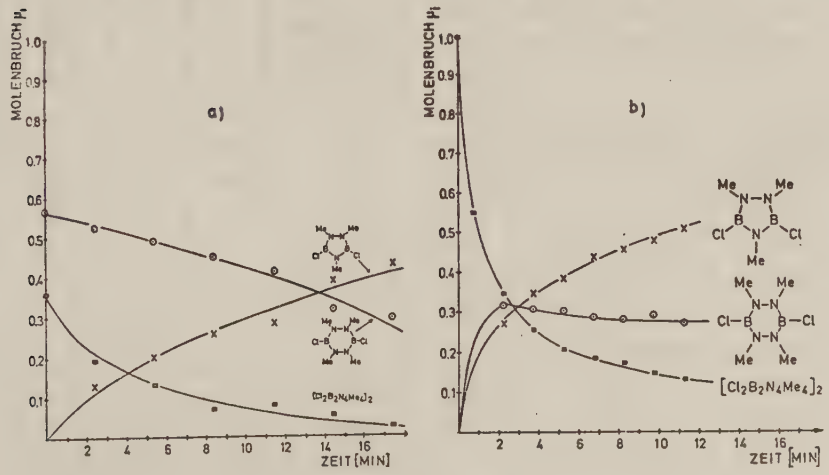
6 Anhang

Wertetabellen und Konzentrations/Zeit-Diagramme für die Thermolyse von Tetrazadiborinen $\underline{\underline{6x}}$ und $\underline{\underline{6x}}_2$

Tab. A1 Molenbrüche μ_i der Thermolyse von a) monomerem ($\underline{\underline{6h}}$) b) dimerem Dichlortetrazadiborin $\underline{\underline{6h}}_2$ in PhCl bei 80°C (Vers.[33g][76])

a) Monomeres $\underline{\underline{6h}}$				b) Dimeres $\underline{\underline{6h}}_2$			
t[min]	μ $\underline{\underline{6h}}$	μ $\underline{\underline{6h}}_2$	μ $\underline{\underline{5h}}$	t[min]	μ $\underline{\underline{6h}}_2$	μ $\underline{\underline{6h}}$	μ $\underline{\underline{5h}}$
0	0.566	0.363	0.071	0	1.000	-	-
2.5	0.524	0.198	0.126	0.75	0.550	-	-
5.5	0.491	0.135	0.204	2.25	0.347	0.317	0.272
8.5	0.446	0.073	0.260	3.75	0.256	0.307	0.348
11.5	0.410	0.084	0.286	5.25	0.208	0.302	0.384
14.5	0.322	0.058	0.390	6.75	0.186	0.286	0.438
17.5	0.298	0.031	0.434	8.25	0.174	0.283	0.461
				9.75	0.144	0.293	0.478
				11.25	0.133	0.272	0.508

Abb. A1 Molenbruch/Zeit-Diagramm für die Thermolyse von a) monomerem ($\underline{\underline{6h}}$) und b) dimerem Dichlortetrazadiborin $\underline{\underline{6h}}_2$ in PhCl bei 80°C (Vers.[33g])[76]



Tab. A2 Thermolyse von Hexamethyltetrazadiborin 6a bei 100°C ohne Lösungsmittel mit verschiedener Reinheit $\bar{I}_a$ (zur Zeichenerklärung siehe Vers.[34c])

t[d]	I[%]	I_n[%]
$\bar{I}_A$ = 93 %		
0	92.9	100.0
0.15	83.7	90.1
0.25	75.5	81.3
0.38	64.4	69.3
0.51	54.0	58.2
0.65	45.0	48.5
0.89	30.6	32.9
0.96	28.0	30.1
1.17	21.3	23.0
1.32	18.7	20.7
1.46	14.5	15.6
1.75	9.2	9.9
2.29	3.6	3.9
2.86	1.6	1.8
3.08	0.6	0.6
3.80	0.5	0.5

t[d]	I[%]	I_n[%]
$\bar{I}_A$ = 97.4 %		
0	97.4	100.0
0.25	97.35	99.95
0.87	92.4	94.9
1.20	89.8	92.2
1.52	87.0	89.3
2.15	72.8	74.7
2.46	64.2	65.9
2.80	54.1	55.5
3.16	50.7	52.1
3.76	34.5	35.4
4.12	27.1	27.8
4.77	20.6	21.1
5.41	11.4	11.7
6.02	7.5	7.7
6.67	4.6	4.7
7.66	3.5	3.6
8.63	2.5	2.6
9.61	1.4	1.4

Tab. A3 Thermolyse von Hexamethyltetrazadiborin 6a bei 100°C in Chlorbenzol mit verschiedenen Anfangskonzentrationen $\bar{I}_A$ (zur Zeichenerklärung siehe Vers.[34c])

t[d]	I[%]	I_n[%]	logI_n
$\bar{I}_A$ = 87.64 %			
0	84.6	100.0	2.000
0.32	82.2	97.1	1.987
1.16	68.9	81.4	1.911
1.81	47.0	55.5	1.744
2.29	35.6	42.1	1.624
2.81	25.6	30.3	1.481
3.10	21.1	24.9	1.396
3.78	14.2	16.8	1.225
4.05	12.0	14.2	1.152
5.19	7.1	8.4	0.924
5.79	3.9	4.6	0.663
6.78	2.7	3.2	0.505
$\bar{I}_A$ = 54.37 %			
0	53.4	100.0	2.000
0.89	48.3	90.8	1.958
2.32	39.1	73.4	1.866
2.86	35.5	66.7	1.824
3.83	27.0	50.6	1.704
4.81	22.9	43.0	1.633
5.87	19.3	36.2	1.559
6.87	15.5	29.2	1.465
7.76	9.7	18.3	1.262
8.82	6.4	12.1	1.083
$\bar{I}_A$ = 25.56 %			
0	25.6	100.0	2.000
0.51	23.3	92.5	1.966
0.93	22.8	90.6	1.957
1.53	22.4	89.1	1.950

t[d]	I[%]	I_n[%]	logI_n
$\bar{I}_A$ = 46.71%			
0	46.7	100.0	2.000
0.35	43.3	95.8	1.981
0.90	37.7	83.5	1.922
1.50	33.3	73.7	1.867
2.34	28.0	62.0	1.792
2.90	24.2	53.6	1.729
3.86	19.1	42.2	1.625
4.84	15.2	33.7	1.528
5.90	10.1	22.3	1.348
6.90	6.9	15.2	1.182
7.80	3.3	7.3	0.863
8.86	1.9	4.2	0.623
$\bar{I}_A$ = 38.66 %			
0	38.7	100.0	2.000
0.36	36.8	95.7	1.981
0.92	35.5	92.2	1.965
1.51	35.4	92.0	1.964
2.35	33.4	86.8	1.939
3.87	29.1	75.6	1.879
4.85	25.0	64.9	1.812
5.91	20.5	53.4	1.728
6.91	14.2	36.9	1.567
7.80	5.3	13.9	1.143
8.86	1.9	5.0	0.699
9.82	0.1	1.7	0.230
2.42	20.4	81.2	1.910
2.93	19.5	77.6	1.890
3.88	15.7	62.6	1.797
4.84	11.6	46.2	1.665
5.90	3.7	14.7	1.167
6.90	0.2	9.1	0.959

Tab. A4 Thermolyse von Hexamethyltetrazadiborin 6a bei 100°C in Pyridin mit verschiedenen Anfangskonzentrationen $\bar{I}_A$ (zur Zeichenerklärung siehe Vers.[34c])

t[d]	I[%]	I_n[%]	logI_n
$\bar{I}_A$ = 82.37 %			
0	82.4	100.0	2.000
0.91	80.2	97.4	1.989
1.50	79.6	96.6	1.985
2.02	76.2	92.5	1.966
2.47	70.3	85.3	1.931
3.05	56.4	68.4	1.835
3.42	52.8	64.1	1.807
4.80	24.9	30.2	1.480
5.45	17.8	21.6	1.334
6.00	11.4	13.8	1.140
6.42	6.9	8.4	0.924
7.74	4.7	5.7	0.756
$\bar{I}_A$ = 17.78 %			
0	17.8	100.0	2.000
6.21	17.5	98.1	1.992
23.89	13.8	77.6	1.890
42.15	11.1	62.3	1.794
69.87	7.5	42.0	1.623
77.12	7.2	40.3	1.605
98.11	5.2	29.2	1.465

t[d]	I[%]	I_n[%]	logI_n
$\bar{I}_A$ = 70.5 %			
0	70.5	100.0	2.000
1.10	68.4	97.0	1.987
2.11	67.5	95.7	1.981
3.14	64.1	90.9	1.959
4.25	63.2	89.6	1.952
5.20	60.8	86.2	1.936
6.17	58.3	82.7	1.918
7.97	50.1	71.1	1.852
10.00	39.4	55.9	1.747
12.67	37.3	52.9	1.723
14.59	24.7	35.0	1.544
16.40	19.4	27.5	1.439
18.53	14.7	20.9	1.320
20.64	10.9	15.5	1.190
22.69	8.2	11.6	1.064
27.58	5.6	7.9	0.898
30.45	3.8	5.4	0.732
34.51	2.2	3.1	0.491
37.59	2.0	2.8	0.447

zu Tab. A4

t d	I %	I_n %	$\log I_n$
$\bar{I}_A$ = 41.45 %			
0	41.5	100.0	2.000
1.13	39.8	96.0	1.982
2.13	39.6	95.5	1.980
4.24	38.3	92.4	1.966
6.20	37.2	89.7	1.953
8.02	32.7	78.8	1.897
10.02	30.7	74.3	1.871
13.11	29.2	70.4	1.848
16.86	27.2	65.7	1.818
18.98	26.7	64.4	1.809
21.52	25.9	62.5	1.796
24.26	23.7	58.2	1.757
28.49	21.4	51.6	1.713
35.39	18.0	43.4	1.637
38.48	16.6	39.9	1.601
42.50	13.4	32.3	1.509
55.22	7.3	17.6	1.246
60.43	5.9	14.1	1.149
81.47	1.4	3.4	0.531

Abb. A2 Zersetzung von Hexamethyltetrazadiborin, 6a, verschiedener Reinheit ohne LM bei 100°C

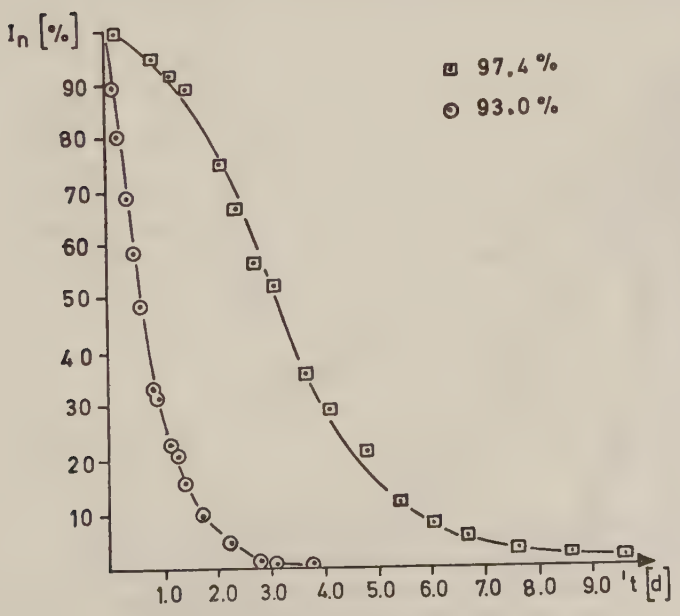


Abb. A3 Zersetzung von Hexamethyltetrazadiborin, 6a, in PhCl bei 100°C und verschiedenen Anfangskonzentrationen

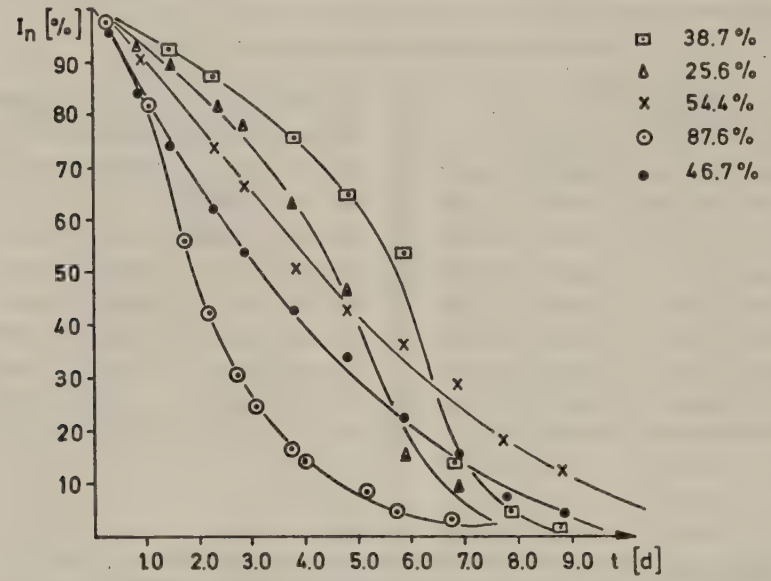


Abb. A4 Zersetzung von Hexamethyltetrazadiborin, 6a, in Pyridin bei 100°C und versch. Anfangskonzentrationen

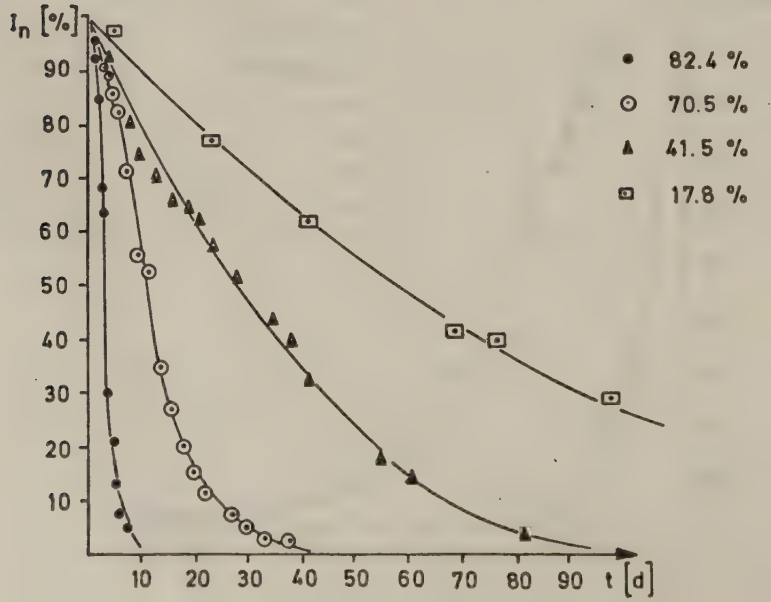
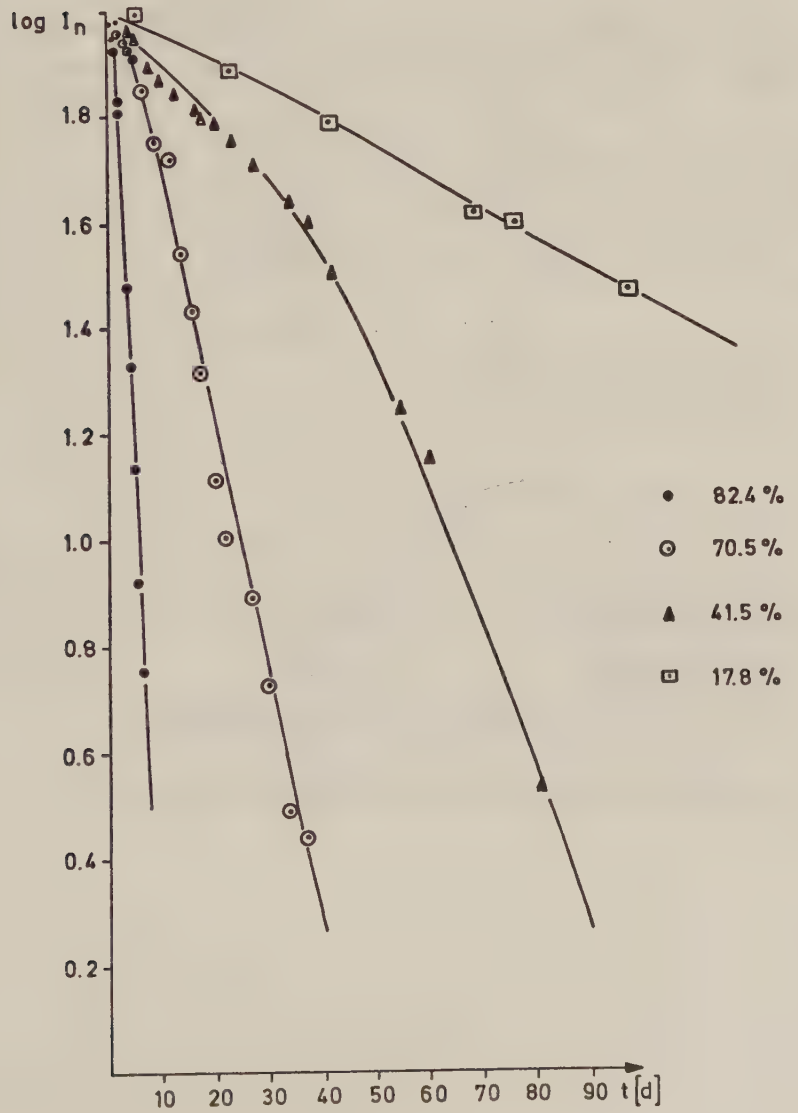
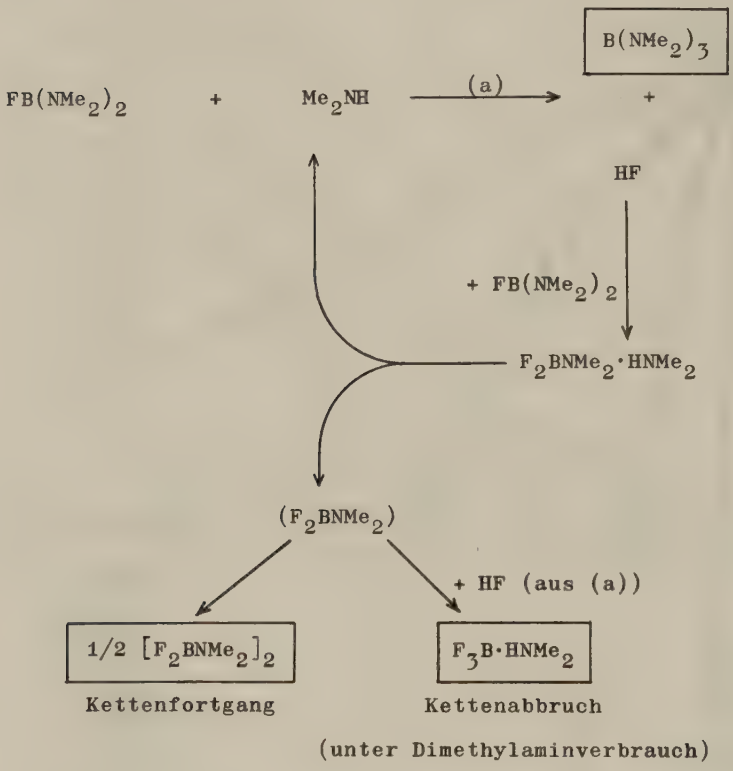


Abb. A5 Zersetzung von Hexamethyltetrazadiborin, 6a, bei verschiedenen Anfangskonzentrationen in Pyridin bei 100°C ($\log I_n$ gegen t)



Vorschlag zur Disproportionierung von $FB(NMe_2)_2$ unter der Katalyse von Dimethylamin



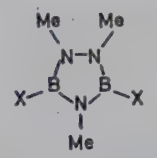
(Verbindungen im Kasten sind nach Vers.[49] isolierbar)

Dank

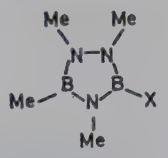
Meinen Kollegen danke ich für die anregenden Diskussionen und Ratschläge. Für die Aufnahme von ^{11}B- bzw. ^{19}F- und ^{14}N-NMR-Spektren danke ich den Herren Dipl.Chem. T.Taeger, Dipl.Chem. H.Fußstetter, Dr.R.Goetze und Dr.B.Wrackmeyer. Letzterem sei besonders für die Aufnahme einiger INDOR-Spektren und ^{11}B-Hoch- und Tieftemperaturspektren gedankt.
Ebenso bedanke ich mich bei Herrn Dr.Bachhuber und Frau Ewald für die Aufnahme von Massenspektren, Frau Hanatschek (IR-Spektren), Fräulein Jontczak (Molgewichte) und für die Durchführung von Mikroanalysen bei Frau Moser und Herrn Schönauer. Herrn Lenke und Herrn Giesa gebührt Dank für ihre glastechnischen Arbeiten.
Insbesondere danke ich Fräulein G.Bienlein für ihre unermüdliche Unterstützung in der Aufnahme zahlreicher ^{1}H-NMR-Spektren und Fräulein U.Britzke für die Anfertigung von PE-Spektren und vielen Zeichnungen.
Im Rahmen ihrer Fortgeschrittenenarbeit haben mich dankenswerterweise Fräulein cand.chem. D.Emberger, Fräulein cand.chem. E.Bachhofer und Herr cand.chem. H.Hußl unterstützt.
Für die fruchtbare Zusammenarbeit auf dem Gebiet asymmetrischer Triazadiborolidine danke ich Herrn cand.rer.nat. W.Reichenbach.
Nicht zuletzt möchte ich mich bei Herrn Dr.J.Kroner für die erwiesene Hilfe bei der Interpretation der PE-Spektren und die Überlassung der Rechenprogramme recht herzlich bedanken.

Numerierungen der wichtigsten Verbindungen

1x

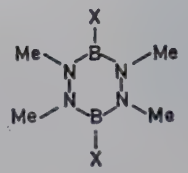


5x

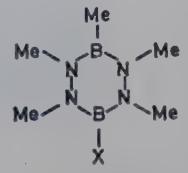


5ax

X	x
Me	a
SMe	b
NMe_2	c
OMe	d
OBu^t	e
H	f
F	g
Cl	h
Br	i
$NMe-)_2$	k

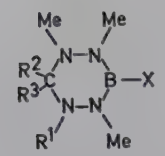


6x

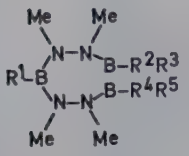


6ax

Eine tiefgestellte "2" am Symbol bezeichnet das Dimere der benannten Verbindung (z.B.: $5g_2$ = Dimeres des Fünfringes 5g) Buchstaben >x sind nicht schematisiert, die Zuordnung ist dem laufenden Text zu entnehmen.



6'x



7x

X	R^1	R^2	R^3	x
Me	H	H	H	a
Me	Me	H	H	b
F	Me	H	H	c
Me	H	Me	H	d
Me	H	Me	Me	e
Me	Me	Me	H	f

x = a, b, c, ... bezeichnen fortlaufend Bis(hydrazino)-triborane mit variablen Substituenten R^1,R^2,R^3,R^4 und R^5 (die Zuordnung ist dem laufenden Text zu entnehmen).

Kleinbuchstaben ohne Bezug zur obigen Substituentenschematik!

L e b e n s l a u f

Wolfgang Heinrich Theodor Winterstein
geboren am 13. Oktober 1946 in Marktredwitz
als drittes von drei Kindern.

Eltern: Hans Winterstein, Buchhalter
Hedwig Winterstein, geb. Gemeinhardt

1953 - 1957	Volksschule in Marktredwitz
1957 - 1966	Besuch des mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweigs des Otto-Hahn-Gymnasiums in Marktredwitz
Juli 1966	Reifeprüfung
Oktober 1966 bis März 1968	Ableistung des Grundwehrdienstes
Ab SS 1968	Studium der Chemie an der Universität München
Juli 1970	Diplomchemiker-Vorprüfung
September 1972	Diplomchemiker-Hauptprüfung
Oktober 1972 bis Juli 1973	Anfertigung der Diplomarbeit
Juli 1973 bis Juli 1976	Anfertigung der Doktorarbeit im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Anleitung von Prof.Dr.H.Nöth
Seit September 1973	Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle
September 1973	Verehelichung mit der med.tech. Assistentin Barbara Winterstein, geb. Böhner
Oktober 1975	Geburt unseres Sohnes Florian Matthias